

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la FACULTÉ des SCIENCES de l'UNIVERSITÉ de CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION

du grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Louis LEGRAND

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences

1^{re} THESE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SULFURATION
DES COMPOSÉS CARBONYLÉS

2^e THESE :

Propositions données par la Faculté :

CONCEPTION MODERNE DE LA NOTION D'AROMATICITÉ

Présentées et soutenues le 3 Juin 1957

JURY :

M. LOZACH, Doyen, Professeur	<i>Président</i>
MM. NORMANT, Professeur à la Sorbonne.	} <i>Examineurs</i>
VIALLE, Maître de Conférences	
GRAFF, Maître de Conférences.....	

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la FACULTÉ des SCIENCES de l'UNIVERSITÉ de CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION

du grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Louis LEGRAND

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences

1^{re} THESE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SULFURATION
DES COMPOSÉS CARBONYLÉS

2^e THESE :

Propositions données par la Faculté :

CONCEPTION MODERNE DE LA NOTION D'AROMATICITÉ

Présentées et soutenues le 3 Juin 1957

JURY :

M. LOZACH, Doyen, Professeur

Président

MM. NORMANT, Professeur à la Sorbonne.

VIALLE, Maître de Conférences

GRAFF, Maître de Conférences.....

} *Examineurs*



PERSONNEL ENSEIGNANT

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (<i>Chimie</i>).
	DANGEARD	Professeur (<i>Géologie</i>).
	SCHERER	Professeur (<i>Physique générale</i>).
	APERY	Professeur (<i>Calcul différentiel et intégral</i>).
	PAILLOUX	Professeur (<i>Mécanique rationnelle</i>).
	JACQUET	Professeur (<i>Microbiologie</i>).
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (<i>Zoologie</i>).
	COLOMBANI	Professeur (<i>Physique</i>).
	PITOT	Professeur (<i>Botanique</i>).
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (<i>Chimie</i>).
MM.	CAMPBELL	Professeur (<i>Mathématiques</i>).
	LE ROUX	Professeur sans chaire (<i>Physique</i>).
	REY	Professeur sans chaire (<i>Zoologie</i>).
	BACHELET	Professeur sans chaire (<i>Chimie</i>).
	VIALLE	Maitre de Conférences (<i>Chimie</i>).
	COAN	Maitre de Conférences (<i>Physique</i>).
	SCHNELL	Maitre de Conférences (<i>Botanique</i>).
	GRAFF	Maitre de Conférences (<i>Chimie</i>).
	ROMANET	Maitre de Conférences (<i>Chimie</i>).
	MALLIAVIN	Maitre de Conférences (<i>Mathématiques</i>).
	PHAM	Maitre de Conférences (<i>Mathématiques</i>).
	MONIER	Maitre de Conférences (<i>Minéralogie</i>).
	FAUCHERRE	Chargé d'enseignement (<i>Chimie</i>).
Mme	LE ROUX	Maitre de Conférences-adjoint (<i>Zoologie</i>).
Mme	R. CHAUVENET	Chef de Travaux (<i>Chimie</i>).
MM.	MESLIN	Chef de Travaux (<i>Botanique</i>).
	PAREY	Chef de Travaux (<i>Géologie</i>).
	MABBOUX-STROMBERG ..	Chef de Travaux (<i>Physique</i>).
	LEGRAND	Chef de Travaux (<i>Chimie</i>).
	SAUDRAY	Chef de Travaux (<i>Zoologie</i>).
	AVAN	Chef de Travaux (<i>Physique</i>).
	MOLLIER	Chef de Travaux (<i>Chimie</i>).
	THUILLIER	Chef de Travaux délégué (<i>Chimie</i>).
Mlle	BIGEON	Chef de Travaux déléguée (<i>Physique</i>).
Mlle	THIEULIN	Assistante (<i>Chimie</i>).
M.	MARIE	Assistant (<i>Physique</i>).
Mme	GHINEA	Assistante (<i>Mathématiques</i>).
MM.	DOGUET	Assistant (<i>Botanique</i>).
	HAMELIN	Assistant (<i>Physique</i>).
	BOULLARD	Assistant (<i>Botanique</i>).
Mme	STEEG	Assistante (<i>Microbiologie</i>).
Mlle	LEMAITRE	Assistante (<i>Géologie</i>).
Mme	BAUDUIN	Assistante (<i>Zoologie</i>).
MM.	SAUSSEY	Assistant (<i>Zoologie</i>).
	MILLIARD	Assistant (<i>Physique</i>).
	DORE	Assistant (<i>Géologie</i>).
	QUINIOU	Assistant délégué (<i>Chimie</i>).
Mme	RAOUL	Assistante déléguée (<i>Chimie</i>).
Mme	BRASELITEN	Assistante (<i>Chimie</i>).
MM.	BRAILLON	Assistant délégué (<i>Chimie</i>).
	MONNAYE	Assistant délégué (<i>Microbiologie</i>).
	R. CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés.

A Monsieur le Doyen N. LOZAC'H

témoignage de ma sincère reconnaissance

AUX MIENS.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

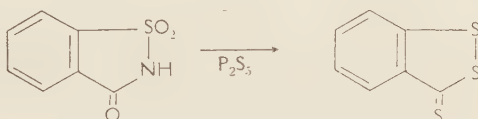
TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	9
PREMIÈRE PARTIE :	
Action du pentasulfure de phosphore sur les esters β -cétoniques	13
DEUXIÈME PARTIE :	
Sulfuration de cétones	31
TROISIÈME PARTIE :	
Sulfuration de cétones aromatiques possédant un groupe réactif en ortho de la chaîne carbonylée	47
QUATRIÈME PARTIE :	
Sulfuration d'aldéhydes β -cétoniques	57
CINQUIÈME PARTIE :	
Synthèse de chromones et de coumarines	75
CONCLUSION	85
BIBLIOGRAPHIE	89

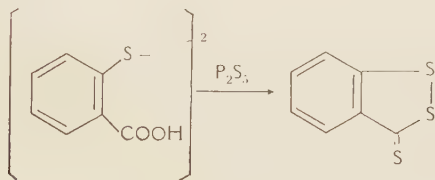
INTRODUCTION

L'action du soufre et de réactifs sulfurants sur les composés organiques est utilisée depuis longtemps. Dans l'industrie, la vulcanisation du caoutchouc et la fabrication des colorants au soufre en sont des exemples. Dans ces réactions, utilisées souvent de manière empirique, des produits complexes sont obtenus, mais, jusqu'à ces dernières années, mis à part un assez grand nombre de dérivés du thiophène, peu de produits définis avaient été isolés.

En 1915, A. Manessier, faisant agir le pentasulfure de phosphore sur la saccharine, obtient la benzo dithiole-1,2 thione-3 (28).



En 1929, par action du pentasulfure de phosphore sur la benzo dithiole-1,2 one-3 Mc Clelland, L.-A. Warren et J.-H. Jackson préparèrent le même produit (41) qui est aussi obtenu en faisant agir le pentasulfure de phosphore sur le disulfure de bis carboxy-2 phényle (58).

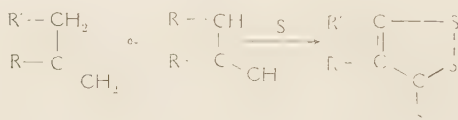


Toutefois une découverte plus importante fut celle de l'action du soufre sur les composés éthyléniques. En 1922, Manseau fait agir le soufre sur l'anéthole mais n'élucide pas la nature des produits formés (31).

A partir de 1940 ce type de sulfuration est étudié en France par O. Gaudin et en Allemagne par B. Böttcher mais les événements militaires retardent la publication de ces travaux dans les périodiques scientifiques jusqu'en 1947. O. Gaudin et R. Pottier d'une part (66) B. Böttcher et Lüttringhaus d'autre part (70) établissent que la sulfuration de l'anéthole donne lieu entre autres, à la réaction :



La structure de ce composé et celle des dérivés analogues fit l'objet de plusieurs publications (66 à 73, 76, 78 à 81, 83 à 90, 92, 93, 95). Ces travaux montrent la grande généralité de cette réaction de synthèse des dithiole-1,2 thiones-3.



Il résulte de ces divers travaux que le rendement est le meilleur quand la sulfuration est effectuée au voisinage de 200°. Dans de nombreuses sulfurations des solvants furent employés : benzoate d'éthyle, phtalate d'éthyle, biphenyle. Enfin, quelques dithiole-thiones ont été obtenues par sulfuration de mercaptans ou de disulfures (72) et par action du soufre, en présence de catalyseurs, sur certains carbures benzéniques possédant des chaînes latérales saturées, tels que le cumène et le p-cymène (94).

Lorsque nous avons entrepris nos recherches, on connaissait peu d'exemples de sulfuration de composés oxygénés. Dès 1885, en sulfurant le méthyl-3 butanal, Barbaglia (3) isole un produit cristallisé qui n'est autre que la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 (73). Par action du soufre sur le cinnamate d'éthyle, Baumann et Fromm (10), en 1895, obtiennent la phényl-5 dithiole-1,2 one-3. Beaucoup plus tard, la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 est obtenue par sulfuration de l'alcool et de l'aldéhyde cinnamiques (73). Enfin, J. Schmitt et A. Lespagnol (80), sulfurant la carvone et la pulégone, obtiennent des produits dont la molécule renferme quatre atomes de soufre.

Ces divers travaux laissaient penser que des composés contenant un groupe carbonyle pouvaient donner naissance à des hétérocycles sulfurés. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'étudier avec plus de détail ce type de réaction qui pouvait conduire à une synthèse commode de diverses dithiole-1,2 thiones-3 difficilement accessibles par d'autres procédés.

Comme agent de sulfuration, nous avons employé le pentasulfure de phosphore, parfois mélangé de soufre. Notre travail comporte cinq parties :

Dans la première partie nous étudions l'action du pentasulfure de phosphore sur les esters β -cétoniques. Cette réaction, qui fournit des dithiole-1.2 thiones-3, s'est révélée très générale. En plus de composés déjà connus, nous avons ainsi préparé un certain nombre de dithiole-thiones qui n'avaient pas encore été décrites, et dont certaines comportent des substituants pyridiniques.

Dans la deuxième partie, nous décrivons la préparation de dithiole-thiones à partir de cétones de formule $\text{CH}_3\text{-CHR-CO-R'}$. Ici également, la méthode s'est avérée très générale et nous a permis d'obtenir un assez grand nombre de dithiole-thiones dont plusieurs n'avaient pas encore été décrites.

Dans la troisième partie, nous étudions la sulfuration de cétones de formule $\text{CH}_3\text{-CHR-CO-Ar}$, dans lesquelles le radical aromatique Ar possède un groupe méthoxyle en ortho de la chaîne cétonique. Ces cétones appartiennent au type général étudié dans la deuxième partie, et de ce fait fournissent aussi des dithiole-thiones. Toutefois la présence d'un substituant méthoxyle en ortho de la chaîne cétonique fait que dans certains cas la sulfuration fournit aussi une thio-coumarine.

La structure de ces thio-coumarines a été établie par comparaison avec les composés analogues obtenus dans la suite de ce travail (quatrième et cinquième parties).

Dans la quatrième partie nous abordons l'étude de la sulfuration des aldéhydes β -cétoniques par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore. Nous avons appliqué cette réaction d'une part à des céto-aldéhydes Ar-CO-CHR-CHO , et d'autre part à des α formyl cyclanones. Les céto-aldéhydes Ar-CO-CHR-CHO possédant un méthoxyle en ortho de la chaîne carbonylée donnent souvent par sulfuration, à côté de la dithiole-thione prévue, une thio-4 chromone. La structure de ces composés a été établie grâce aux synthèses directes décrites dans la cinquième partie. La sulfuration des formyl-cyclanones a fourni des dithiole-thiones à noyaux condensés. Nous avons pu mettre en évidence que dans certains cas le noyau cyclanique se déshydrogène plus facilement en noyau aromatique s'il possède des chaînes latérales.

Dans les sulfurations que nous venons de décrire rapidement, nous avons indiqué à plusieurs reprises la formation de thio-coumarines ou de thio-chromones. En raison des isoméries possibles, il était nécessaire, pour établir la structure des produits formés, de disposer de méthodes de synthèse non ambiguës. Ce sont ces synthèses que nous avons rassemblées dans la cinquième partie de notre exposé.

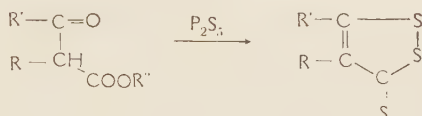
PREMIERE PARTIE

ACTION DU PENTASULFURE DE PHOSPHORE SUR LES ESTERS β -CÉTONIQUES

GÉNÉRALITÉS.

A partir de 130° l'action du pentasulfure de phosphore sur les esters β -cétoniques fournit des dithiole-1,2 thiones-3 selon la réaction suivante:

(Réaction I)



Les premiers essais furent effectués sans utiliser de solvant. Après une réaction extrêmement vive il ne fut pas possible d'isoler de produits définis. Les expériences suivantes, furent effectuées dans le xylène. Le rendement de cette réaction est loin d'être quantitatif. Il est à noter que le pentasulfure « technique » employé peut contenir des impuretés (soufre libre par exemple) jouant un rôle dans la réaction. Il est en tout cas évident que le pentasulfure technique ne se borne pas à remplacer l'oxygène par le soufre atome pour atome. Il y a simultanément élimination du radical R'' et introduction d'un atome de soufre pour former le cycle dithiolique. Cette cyclisation est favorisée par la stabilité assez grande des liaisons -S-S- d'une part et la résonance du noyau dithiolique d'autre part.

Le rendement de ces réactions (8 à 25 %) varie beaucoup selon la nature des radicaux R et R'. Les résultats ne permettent malheureusement pas de tirer des règles générales. Toutefois le rendement

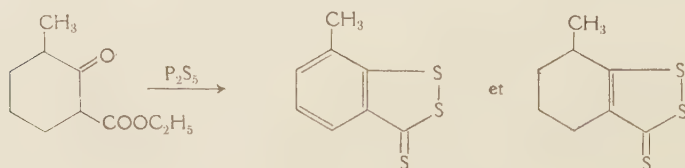
est toujours faible si R est un radical aromatique tandis que R' est un radical aliphatique.

Nous avons pu constater qu'il est possible d'améliorer le rendement en augmentant la quantité de pentasulfure employée. Dans nos premiers essais nous avons fait réagir des quantités égales de pentasulfure de phosphore et d'ester β -cétonique. Par la suite nous avons été amené à tripler la proportion de pentasulfure. Le rôle joué par l'augmentation de la quantité de pentasulfure est difficile à interpréter car dans tous les cas on en utilise un notable excès mais le pentasulfure est peu soluble dans les solvants. En prenant un gros excès de pentasulfure pulvérisé on diminue les inconvénients dus à la faible solubilité de ce réactif. Mais il y a une autre possibilité que l'on ne peut écarter à première vue. Comme on emploie du pentasulfure technique certaines impuretés (soufre ou sulfures de phosphore) peuvent jouer un rôle dans la formation de dithiole-thiones. L'augmentation de la quantité de pentasulfure peut alors permettre d'introduire, en quantités suffisantes, dans le milieu réactionnel une impureté jouant un rôle utile dans la sulfuration. Quelques essais ont été tentés en ajoutant un peu de soufre au pentasulfure mais le rendement n'a pas été sensiblement modifié.

Un autre résultat intéressant a été obtenu en substituant la tétraline au xylène comme solvant. La température de sulfuration qui était de 140° avec le xylène peut être portée à 200° avec la tétraline. Il est d'ailleurs connu que pour préparer des dithiole-thiones par sulfuration des alcènes il y a intérêt à opérer à une température comprise entre 190° et 220° . La mise en œuvre d'un excès de pentasulfure de phosphore jointe à l'emploi de la tétraline comme solvant permettent d'améliorer notablement les rendements dans certains cas (voir tableau ci-après).

La sulfuration des α -alcoxycarbonyl-cyclanones ne s'accompagne pas en général d'une déshydrogénation du noyau cyclanique contrairement, à ce qui se produit dans la sulfuration déshydrogénante des méthyl-1 cyclènes par le soufre. C'est ainsi que le cyclohexanone-carboxylate d'éthyle fournit par action du pentasulfure de phosphore, la tétrahydro-4,5, 6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 tandis que le méthyl-1 cyclohexène sulfuré par le soufre donne la benzo-dithiole-1,2 thione-3 (87).

Toutefois la présence d'un méthyle sur le noyau favorise la déshydrogénation. C'est ainsi que le méthyl-3 cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle fournit simultanément la méthyl-7 benzo-dithiole-1,2 thione-3 et la méthyl-7 tétrahydro-4,5, 6,7 benzodithiole-1,2 thione-3.



La sulfuration des esters β -cétoniques a été utilisée pour préparer un certain nombre de pyridyl dithiole-thiones qui n'avaient encore jamais été isolées. Dans ces préparations nous avons constaté à la fin de la réaction la présence d'un important résidu goudronneux. Ce résidu retient la majeure partie de la dithiole-thione sans doute en raison de la basicité du noyau pyridinique. Il se forme vraisemblablement des sels de pyridinium avec les acides phosphoriques provenant du pentasulfure. Pour isoler la dithiole-thione, le résidu est d'abord traité par une solution alcaline diluée. On peut alors extraire à l'éther la totalité de la dithiole-thione. En utilisant la tétraline comme solvant il a été impossible d'obtenir les dithiole-thiones pyridiniques. Il est possible que ces dithiole-thiones se détruisent à la température d'ébullition de la tétraline.

Les dithiole-thiones ont été purifiées par l'intermédiaire de leur complexe mercurique. La dithiole-thione est libérée par action du sulfure de sodium, puis est extraite au benzène. La solution benzénique, lavée à la soude et à l'eau, laisse le plus souvent cristalliser la dithiole-thione par concentration. Les cristaux ainsi obtenus sont généralement purifiés par chromatographie sur alumine. Pour cela, on les dissout dans de l'éther de pétrole pur. Lorsque la dithiole-thione a été absorbée sur la colonne on l'élue avec un mélange d'éther de pétrole et de benzène dont la composition varie selon les cas. Dans la série pyridinique les dithiole-thiones ne comportant aucun substituant en 4 sont très fortement absorbées sur l'alumine. Pour les fixer sur la colonne on utilise un mélange d'éther de pétrole et de benzène renfermant 10 % de benzène. L'élution est alors effectuée avec un mélange renfermant 50 % de benzène. La purification est ensuite généralement achevée par cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane. Dans le tableau suivant nous résumons les différentes synthèses que nous avons effectuées.

ESTER β CÉTONIQUE SULFURE.

ESTERS ALIPHATIQUES	DITHIOLE-THIONE			SOLVANTS :	
	R (en 4)	R' (en 5)	F. =	xylène Rdt	Tétraline Rdt
I Acétylacétate d'éthyle	-H	-CH ₃	33°	12 %	27 %
II Formyl-2 propionate d'éthyle	-CH ₃	-H	40°	14 %	
III Formyl-2 butyrate d'éthyle	-C ₂ H ₅	-H	21°	5 %	
IV Propionylacétate d'éthyle	-H	-C ₂ H ₅	21°	3 %	
V Acétyl-2 butyrate d'éthyle	-C ₂ H ₅	-CH ₃	41°	5 %	24 %
VI Acétyl-2 hexanoate d'éthyle	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-CH ₃	33°		
VII Propionyl-2 propionate de méthyle	-CH ₃	-C ₂ H ₅	29°	3 %	
VIII Propionyl-2 butyrate d'éthyle	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	46°	7 %	

	DITHIOLE-THIONE			SOLVANTS :	
	R (en 4)	R' (en 5)	F. =	xyène Rdt	Tétraline Rdt
<i>ESTERS AROMATIQUES</i>					
IX Phényl formylacétate d'éthyle	-C ₆ H ₅	H-	122°	4 %	12 %
X Benzoylacétate d'éthyle	-H	-C ₆ H ₅	126°	8 %	25 %
XI Benzoyl-2 propionate d'éthyle	-CH ₃	-C ₆ H ₅	104°	11 %	
XII Phényl acétylacétate d'éthyle	-C ₆ H ₅	-CH ₃	93°	3,5 %	22 %
XIII Benzoyl-2 butyrate d'éthyle	-C ₂ H ₅	-C ₆ H ₅	60°		22 %
XIV p. méthoxy-benzoyl- acétate d'éthyle	-H	-C ₆ H ₄ OCH ₃ (4)	109°	4 %	
<i>ESTERS PYRIDINIQUES</i>					
XV Picolinoylacétate d'éthyle	-H	-C ₅ H ₄ N (2)	187°	14 %	
XVI Nicotinoylacétate d'éthyle	-H	-C ₅ H ₄ N (3)	151°	19 %	0
XVII Isonicotinoylacétate d'éthyle	-H	-C ₅ H ₄ N (4)	217°	12 %	
XVIII Nicotinoyl-2 propio- nate de méthyle	-CH ₃	-C ₅ H ₄ N (3)	120°		
XIX Isonicotinoyl-2 pro- pionate de méthyle..	-CH ₃	-C ₅ H ₄ N (4)	143°		
XX Nicotinoyl-2 butyrate d'éthyle	-C ₂ H ₅	-C ₅ H ₄ N (3)	94°	5 %	
XXI Isonicotinoyl-2 buty- rate d'éthyle	-C ₂ H ₅	-C ₅ H ₄ N (4)	105°	5 %	
XXII Nicotinoyl-2 hexa- noate d'éthyle	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-C ₅ H ₄ N (3)	62°	4 %	
XXIII Nicotinoyl phényla- cétate d'éthyle	-C ₆ H ₅	-C ₅ H ₄ N (3)	162°	73 %	
XXIV Isonicotinoyl phényl- acétate	-C ₆ H ₅	-C ₅ H ₄ N (4)	189°	51 %	
<i>ESTERS CYCLANIQUES</i>					
XXV Cyclopentanone-2 carboxylate d'éthyle..	4 H dihydro-5-6 cyclo- penta.		123°	5 %	
XXVI Cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle..	tetrahydro-4,5,6,7 benzo.		102°	7,5 %	
XXVII Méthyl-3 cyclohexa- none-2 carboxylate d'éthyle	Méthyl-7 benzo. Méthyl-7 tetra hydro-4,5,6,7 benzo.		107° 37°	2 % 11 %	

I. — SULFURATION DE L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Traité par le pentasulfure de phosphore à 140° dans le xylène l'acétylacétate d'éthyle fournit la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I -R = H R' = CH₃).

Cette dithiole-thione était déjà connue. Elle avait été obtenue par cracking des sulfure et disulfure de butyle (86).

Mode opératoire. — Un mélange de 20 g d'acétylacétate d'éthyle, de 20 g de pentasulfure de phosphore et de 90 cm³ de xylène séché sur chlorure de calcium est chauffé à reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement partiel on ajoute 300 cm³ de benzène. La solution benzénique, filtrée, est lavée à la soude à 10 % puis à l'eau. La dithiole-thione est alors précipitée sous forme de complexe mercurique par addition d'une solution acétonique saturée de chlorure mercurique. Le précipité obtenu est essoré, lavé à l'éther, puis humecté de quelques gouttes d'acétone. Il est alors trituré avec une solution aqueuse saturée de sulfure de sodium. La phase organique est extraite au benzène. En employant un gros excès de sulfure de sodium on évite souvent la formation d'émulsions. Le sulfure mercurique libéré est soluble dans un excès de sulfure de sodium, ce qui facilite les décantations.

La solution benzénique est lavée à la soude diluée puis à l'eau, puis séchée sur chlorure de calcium. Après ébullition pendant 20 minutes avec un peu de charbon actif, elle est filtrée, puis concentrée. Par refroidissement la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 cristallise. Après dissolution dans l'éther de pétrole pur elle est chromatographiée sur alumine. L'élution est effectuée avec de l'éther de pétrole renfermant 10 % de benzène. Après cristallisation dans l'alcool la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 se présente sous la forme de cristaux orangés fondant à 33°.

Analyse C₇H₈S₃ : Cal. : % : C 32,40 2,72
Tr. : 32,65 32,64 2,80 2,74

L'acétylacétate d'éthyle étant un produit commercial nous l'avons employé pour étudier le rendement de ces sulfurations. Les résultats suivants furent obtenus à partir de 20 g d'acétylacétate d'éthyle.

Solvant		P2S5	Temps de réaction	Dithiole-Thione	
Nature	Quantité			Poids	Rdt
Benzène	90 cm ³	20 g	30'	0	0
A Xylène	90 cm ³	20 g	20'	0,52	2
Tétraline	90 cm ³	20 g	20'	0,7	3,5
Tétraline	200 cm ³	20 g	20'	1	5
Tétraline	200 cm ³	20 g	30'	1,4	7
Xylène	200 cm ³	40 g	30'	2,7	12
B Tétraline	400 cm ³	40 g	30'	6,4	30

Il résulte de cette étude que l'on améliore le rendement :

1°) en élevant la température de sulfuration c'est-à-dire, pratiquement, en remplaçant le xylène par la tétraline. En présence de benzène (Eb. 78°) nous n'obtenons pas de dithiole-thione.

2°) en augmentant la quantité de pentasulfure employé.

3°) en augmentant le volume du solvant pour conserver sensiblement la même concentration en pentasulfure.

II. — SULFURATION DU FORMYL-2 PROPIONATE D'ÉTHYLE.

Méthyl-2 oxo-3 propionate d'éthyle. — Cet ester a été préparé en condensant le formiate d'éthyle sur le propionate d'éthyle en présence de sodium. La réaction est effectuée dans l'éther anhydre selon la méthode décrite par Decombe. (46) Eb. 146-152°.

Méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le formylpropionate d'éthyle en solution dans le xylène (méthode A) fournit avec un rendement de 14 % la méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = CH_3$ $R' = H$).

Après cristallisation dans le benzène, l'alcool et le cyclohexane cette dithiole-thione se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 40°.

<i>Analyse</i> $C_4H_8S_3$:	Calc. % :	C 32,40	H 2,72
	Tr.	: 32,53 32,70	2,92 2,96

La méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 avait déjà été préparée par action du soufre sur l'isobutène (85) et par cracking du disulfure d'isobutyle (86).

III. — SULFURATION DU FORMYL-2 BUTYRATE D'ÉTHYLE.

Ethyl-2 oxo-3 propionate d'éthyle. — Il est préparé par action du formiate d'éthyle sur le butyrate d'éthyle en présence de sodium. La réaction est effectuée dans l'éther anhydre. Le formylbutyrate d'éthyle est une huile incolore bouillant entre 64° et 66° sous 14 $\frac{m}{m}$. Rendement 35 %.

Ethyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Sous l'action du pentasulfure de phosphore le formylbutyrate d'éthyle fournit l'éthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = C_2H_5$ $R' = H$).

La sulfuration réalisée selon le mode opératoire A s'effectue avec un rendement de 5 %.

Après chromatographie sur alumine et recristallisation dans l'alcool l'éthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 se présente sous forme de cristaux rouges fondant à 21°.

<i>Analyse</i> $C_6H_{10}S_3$:	Calc. % :	C 37,00	H 3,75
	Tr.	: 37,63 37,48	4,05 3,87

IV. — SULFURATION DU PROPIONYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Ce composé (oxo-3 valérianate d'éthyle) a été obtenu selon la méthode de Blaise (13) par action du cyanacétate d'éthyle sur le bromure d'éthyl-magnésium employé en excès, puis hydrolyse. Il bout à 90° sous 16 mm.

Ethyl-5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le propionylacétate d'éthyle fournit l'éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I: $R = H$ $R' = C_2H_5$).

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool, l'éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 21°. La sulfuration effectuée par le mode opératoire A se fait avec un rendement de 3 %.

Analyse $C_5H_6S_3$:	Calc. % :	C 37,00	H 3,73
Tr.	:	36,98 36,71	3,85 3,73

V. — SULFURATION DE L'ACÉTYLBUTYRATE D'ÉTHYLE.

Ce composé (éthyl-2 oxo-3 butyrate d'éthyle) est obtenu en traitant le dérivé monosodé de l'acétylacétate d'éthyle par le bromure d'éthyle. Le mode opératoire utilisé est décrit dans Organic Syntheses pour la préparation de l'acétylcaproate d'éthyle (101).

Ethyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. — Traité par le pentasulfure de phosphore selon le mode opératoire A, l'acétylbutyrate d'éthyle fournit, avec un rendement de 5 %, l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I: $R = C_2H_5$ $R' = CH_3$).

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool cette dithiole-thione se présente sous la forme de cristaux jaune-brun fondant à 41,5°.

Analyse $C_8H_{10}S_3$:	Calc. % :	C 40,87	H 4,57
Tr.	:	40,85 40,79	4,63 4,77

La sulfuration de cet ester a aussi été réalisée en employant la tétraline comme solvant (mode opératoire B). Le rendement est alors de 24 %.

VI. — SULFURATION DE L'ACÉTYL-2 HEXANOATE D'ÉTHYLE.

Ce composé (butyl-2 oxo-3 butyrate d'éthyle) est préparé par action du bromure de butyle sur le dérivé monosodé de l'acétyl acétate d'éthyle (101).

Butyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. — Par action du pentasulfure de phosphore sur l'acétyl hexanoate dissous dans le xylène (mode

opérateur A) on obtient avec un faible rendement la butyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = CH_3CH_2CH_2CH_2$ $R' = CH_3$).

Elle se présente sous forme de cristaux orange fondant à 33°.

<i>Analyse</i> $C_8H_{12}S_3$:	Calc. % :	C 47,01	H 5,92
	Tr.	: 46,96 47,12	6,02 6,13

VII. — SULFURATION DU PROPIONYLPROPIONATE DE MÉTHYLE.

Ce composé (méthyl-2 oxo-3 valérianate d'éthyle) est préparé par réaction de Claisen du propionate de méthyle sur lui-même en présence de méthylate de sodium (1) (4).

Méthyl-4 éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. — Traité par le pentasulfure de phosphore dans le xylène selon le mode opératoire A le propionylpropionate de méthyle fournit avec un rendement de 3 % la méthyl-4 éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = CH_3$ $R' = C_2H_5$).

Après chromatographie sur alumine et recristallisation dans l'alcool elle se présente sous forme de cristaux jaune-brun fondant à 29°.

<i>Analyse</i> $C_8H_{10}S_3$:	Calc. % :	C 40,87	H 4,57
	Tr.	: 40,99 41,04	4,72 4,65

VIII. — SULFURATION DU PROPIONYLBUTYRATE D'ÉTHYLE.

Ce composé (éthyl-2 oxo-3 valérianate d'éthyle) est préparé par alcoylation du propionylacétate d'éthyle. C'est une huile incolore bouillant à 94-96° sous 16 mm.

Diéthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le propionylbutyrate d'éthyle en solution dans le xylène (procédé A) fournit avec un rendement de 7 % la diéthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = R' = C_2H_5$).

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool on obtient des cristaux jaunes fondant à 46°.

<i>Analyse</i> $C_{10}H_{14}S_3$:	Calc. % :	C 44,17	H 5,29
	Tr.	: 44,57 44,48	5,57 5,65

IX. — SULFURATION DU PHÉNYLFORMYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Ce corps a été obtenu par condensation du formiate d'éthyle sur le phénylacétate d'éthyle en présence de sodium, dans l'éther anhydre (46). Il bout à 122° sous 6 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le phényl formylacétate d'éthyle en solution dans le xylène (procédé A) fournit, avec un rendement de 4 %, la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = C_6H_5$, $R' = H$).

Après chromatographie et cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane elle se présente sous forme de cristaux bruns fondant à 122° . Elle avait déjà été préparée par Böttcher et Lüttringhaus (70) et par Voronkov et ses collaborateurs (73). Tous ces auteurs l'obtenaient par action du soufre sur l'isopropénylbenzène.

On n'observe aucune dépression de point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de l'action du soufre sur l'isopropényl benzène.

X. — SULFURATION DU BENZOYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Le benzoylacétate d'éthyle a été préparé par action de l'acétate d'éthyle sur le benzoate d'éthyle en présence de sodium (51). Il bout à $165-170^{\circ}$, sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le benzoylacétate d'éthyle fournit la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = H$, $R' = C_6H_5$).

Après cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane on obtient de longues aiguilles orangées fondant à 126° .

<i>Analyse</i> $C_{10}H_8S_3$:	Calc. % :	C 51,39	H 2,88
	Tr. :	51,41 51,26	3,01 3,14

La sulfuration effectuée par le procédé A se fait avec un rendement de 8 %. Par le procédé B le rendement est de 25 %. Cette dithiole-thione était déjà connue. Elle avait été préparée par action du soufre sur l'allylbenzène (70) et sur le propénylbenzène (73).

XI. — SULFURATION DU BENZOYLPROPIONATE D'ÉTHYLE.

Ce composé (méthyl-2 phényl-3 oxo-3 propionate d'éthyle) a été obtenu par action du benzoate d'éthyle sur le propionate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium exempt d'alcool. Nous avons appliqué la technique de Mc Elvain qui en cours d'opération chasse l'alcool libéré par la réaction (40).

$Eb_5 = 132-133^{\circ}$.

Méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. — Traité par le pentasulfure de phosphore, en suivant le procédé A, le benzoylpropionate d'éthyle fournit avec un rendement de 11 % la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = CH_3$ $R' = C_6H_5$).

Après cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane elle se présente sous forme de cristaux orange fondant à 104°.

<i>Analyse</i> $C_{10}H_8S_2$:	Calc. % :	C 53,53	H 3,59
	Tr. :	53,51 53,71	3,61 3,66

Cette dithiole-thione avait déjà été préparée par Voronkov et ses collaborateurs par action du soufre sur le méthyl-2 phényl-1 propène (73).

XII. — SULFURATION DE L'ACÉTYLPHÉNYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Ce corps (phényl-2 oxo-3 butyrate d'éthyle) a été préparé par action de l'acétate d'éthyle sur le phénylacétate d'éthyle en présence de sodium dans l'éther (33) (47).

$Eb_{13} = 145-147^\circ$.

Méthyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Traité par le pentasulfure de phosphore dans le xylène, suivant le procédé A, l'acétylphénylacétate d'éthyle donne avec un rendement de 3,5 % la méthyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = C_6H_5$ $R' = CH_3$).

En employant la tétraline comme solvant (procédé B) on obtient un rendement de 22 %. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène et le cyclohexane, cette dithiole-thione, se présente sous forme de cristaux bruns fondant à 92°.

<i>Analyse</i> $C_{10}H_8S_2$:	Calc. % :	C 53,53	H 3,59
	Tr. :	53,82 54,02	3,83 3,87

XIII. — SULFURATION DU BENZOYL-2 BUTYRATE D'ÉTHYLE.

Cet ester (éthyl-2 phényl-3 oxo-3 propionate d'éthyle) a été préparé par alcoylation du benzoylacétate d'éthyle par le bromure d'éthyle en présence d'éthylate de sodium (2).

Ethyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le benzoylbutyrate en solution dans la tétraline (procédé B) fournit, avec un rendement de 22 %, l'éthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = C_2H_5$ $R' = C_6H_5$).

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool cette dithiole-thione fond à 59°. Elle se présente sous forme de cristaux jaune-orange.

<i>Analyse</i> $C_{11}H_{10}S_2$:	Calc. % :	C 55,42	H 4,23
	Tr. :	55,40 55,59	4,34 4,32

XIV. — SULFURATION DU PARAMÉTHOXY BENZOYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Cet ester β -cétonique (p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propionate d'éthyle) a été obtenu par condensation de l'acétate d'éthyle et du p-méthoxy-benzoate d'éthyle en présence de sodium (23). $E_b = 105^\circ$.

p-méthoxy phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le paraméthoxy benzoylacétate d'éthyle en solution dans le xylène (procédé A) fournit avec un rendement de 4 % la paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = H$ $R' = (p)CH_3O-C_6H_4-$).

Après cristallisation dans le benzène et l'alcool le produit obtenu fond à 109° . Cette dithiole-thione était connue. Elle avait été obtenue par action du soufre à 200° sur l'anéthole (66-67-68).

XV. — SULFURATION DU PICOLINOYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

On prépare l'acide picolinique par oxydation permanganique de la méthyl-2 pyridine. L'acide est isolé par son chlorhydrate selon le procédé décrit dans Organic Syntheses (102). Le chlorhydrate est estérifié selon la méthode de Laforge (39) par l'alcool absolu en présence d'acide sulfurique. $E_b = 110-115^\circ$.

Le picolinoylacétate d'éthyle (pyridyl-2':3 oxo-3 propionate d'éthyle) est obtenu par condensation du picolinate d'éthyle sur l'acétate d'éthyle en présence de sodium et d'alcool (1 mol-g d'alcool par at-g de sodium). Le rendement est de 60 %. Ce composé avait déjà été préparé selon des procédés légèrement différents (14) (74).

Pyridyl-2':5 dithiole-1,2 thione-3. — Traité par le pentasulfure de phosphore le picolinoylacétate d'éthyle fournit la pyridyl-2':5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = H$ $R' = (2) C_6H_4N-$).

Mode opératoire (*procédé C*) : 20 g de picolinoylacétate d'éthyle, 20 g de pentasulfure de phosphore et 90 cm³ de xylène sont chauffés à reflux pendant 30 minutes. Le mélange encore chaud est repris par 200 cm³ de soude à 10 %. On extrait au benzène. Nous obtenons après la précipitation mercurique et les opérations habituelles, des cristaux rouge-vif qui sont purifiés par chromatographie sur alumine. Comme ces cristaux sont très peu solubles dans l'éther de pétrole pur on les dissout dans un mélange constitué de 10 % de benzène et 90 % d'éther de pétrole. Le produit est très adsorbé par l'alumine et tend à cristalliser au sommet de la colonne. L'élution est effectuée avec de l'éther de pétrole renfermant 40 % de benzène. Le solide obtenu par concentration de l'éluat est cristallisé à deux reprises dans l'alcool. Les cristaux de pyridyl-2':5 dithiole-1,2 thione-3 ainsi obtenus fondent à $186-187^\circ$. Le rendement est de 14 %.

Analyse $C_8H_5S_3N$: Calc. % : C 45,46 H 2,38

Tr. : 45,71 2,94

Le mode opératoire (C) indiqué ci-dessus sera le plus souvent employé pour la sulfuration des esters β -cétoniques de la série pyridinique.

XVI. — SULFURATION DU NICOTINOYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Ce composé (pyridyl-3:3 oxo-3 propionate d'éthyle) est obtenu par action du nicotinate d'éthyle sur l'acétate d'éthyle en présence de sodium et de la quantité d'alcool nécessaire pour transformer ce sodium en éthylate. Il avait déjà été préparé par de nombreux auteurs (14-59-63-74). $E_b = 132-133^\circ$.

Pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le nicotinoylacétate d'éthyle fournit la pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = H$ $R' = (3) C_5H_4N$).

Elle se présente sous forme de cristaux rouge-vif, fondant, après chromatographie et cristallisation dans l'alcool, à 151° .

<i>Analyse</i> $C_8H_5S_3N$:	Calc. % :	C 45,46	H 2,38
	Tr. :	45,08 45,02	2,70 2,66

La sulfuration effectuée en suivant le procédé C se fait avec un rendement de 2,5 %. La sulfuration a été reprise en augmentant les quantités de pentasulfure et de xylène employés de la manière suivante que nous appellerons procédé D.

Procédé D. — 40 g de pentasulfure de phosphore, 20 g de nicotinoylacétate d'éthyle et 400 cm³ de xylène sont chauffés à reflux pendant 30 minutes. Après neutralisation par la soude et le traitement habituel on obtient la pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3 avec un rendement de 19 %.

En substituant dans ces conditions la tétraline au xylène nous n'avons pu obtenir de dithiole-thione.

XVII. — SULFURATION DE L'ISONICOTINOYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Cet ester cétonique (pyridyl-4':3 oxo-3 propionate d'éthyle) a été préparé en condensant l'isonicotinate d'éthyle sur l'acétate d'éthyle en présence de sodium et de la quantité théorique d'alcool nécessaire pour transformer le sodium en éthylate. Après cristallisation dans l'éther il fond à 54° (14-74).

Pyridyl-4':5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur l'isonicotinoylacétate suivant le procédé C fournit avec un rendement de 12 % la pyridyl-4':5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = H$ $R' = (4) C_5H_4N$).

Cette dithiole-thione est purifiée par chromatographie et cristallisation dans l'alcool. Elle se présente sous forme de cristaux rouge clair fondant à 217° .

<i>Analyse</i> $C_8H_5S_3N$:	Calc. % :	C 45,46	H 2,38
	Tr. :	45,00 45,29	2,53 2,43

XVIII. — SULFURATION DU NICOTINOYLPROPIONATE DE MÉTHYLE.

Ce composé (méthyl-2 pyridyl-3':3 propionate de méthyle) a été obtenu avec un rendement de 13 % en condensant le nicotinate de méthyle sur le propionate de méthyle en présence de méthylate de sodium. Le méthanol formé au cours de la réaction est chassé et remplacé par la quantité correspondante de propionate de méthyle. $E_b = 122-123^\circ$. Cet ester avait déjà été préparé (63).

Méthyl-4 pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3. — Traité par le pentasulfure de phosphore suivant le procédé C le nicotinoyl propionate de méthyle donne la méthyl-4 pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3 avec un rendement de 1 %.

(Réaction I : $R = CH_3$ $R' = (3) C_5H_4N$).

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane on obtient des cristaux jaune-orange fondant à 120° .

<i>Analyse</i> $C_9H_7NS_3$:	Calc. % :	C 47,96	H 3,13
	Tr. :	48,17 48,19	3,54 3,74

Il est à noter que le rendement de cette sulfuration est faible contrairement à ce qui se passe dans les sulfurations des benzoyl et thénoyl propionate d'éthyle (89-92). Dans ce dernier cas le rendement est de 55 %.

XIX. — SULFURATION DE L'ISONICOTINOYLPROPIONATE DE MÉTHYLE.

Ce composé (méthyl-2 pyridyl-4':3 oxo-3 propionate d'éthyle) est préparé avec un rendement de 25 % par condensation de l'isonicotinate de méthyle sur le propionate de méthyle en présence de méthylate de sodium exempt d'alcool. Il bout à $118-120^\circ$ sous 2 mm . L'huile incolore obtenue cristallise immédiatement et après deux cristallisations dans l'éther le produit fond à $55-56^\circ$.

Méthyl-4 pyridyl-4':5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur l'isonicotinoyl propionate de méthyle (procédé C) fournit seulement quelques cristaux de méthyl-4 pyridyl-4':5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : $R = CH_3$ $R' = (4) C_5H_4N$).

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool cette dithiole-thione se présente sous forme de cristaux orange fondant à 143° .

<i>Analyse</i> $C_9H_7S_3N$:	Calc. % :	C 47,96	H 3,13
	Tr. :	48,28	3,28

Le rendement est un peu amélioré en utilisant le procédé D mais reste très faible (0,5 %).

XX. — SULFURATION DU NICOTINOYL BUTYRATE D'ÉTHYLE.

Ce composé (éthyl-2 pyridyl-3':3 oxo-3 propionate d'éthyle) est préparé par alcoylation du nicotinoylacétate d'éthyle à l'aide du bromure d'éthyle. La préparation fournit avec un rendement de 45 % une huile rougeâtre bouillant entre 120 et 130° sous 2 $\frac{m}{m}$. Elle est sulfurée sans autre purification.

Ethyl-4 pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le nicotinoylbutyrate d'éthyle fournit l'éthyl-4 pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : R = C₂H₅ R' = C₅H₄N-).

Elle se présente sous forme de cristaux orangés fondant à 95-96°. Le rendement de la sulfuration effectuée par le procédé C est de 3 %.

Analyse C₁₀H₉S₃N : Calc. % : C 50,17 H 3,79
Tr. : 49,59 3,79

Oxime. — On dissout 0,1 g l'éthyl-4 pyridyl-3':5 dithiole-thione dans 10 cm³ d'alcool à 95°. On ajoute 0,2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,3 g d'acétate de sodium dissous dans quelques gouttes d'eau. On fait bouillir sous reflux jusqu'à cessation du dégagement de l'hydrogène sulfuré. On distille les deux tiers de l'alcool et l'on ajoute 200 cm³ d'eau. L'oxime cristallise. Elle est recristallisée dans l'alcool puis le cyclohexane et se présente alors sous forme de cristaux orangés fondant à 191°.

Analyse C₁₀H₁₀ON₂S₂ : Calc. % : C 50,39 H 4,23
Tr. : 50,29 50,28 4,47 4,56

XXI. — SULFURATION DE L'ISONICOTINOYL-2 BUTYRATE D'ÉTHYLE.

Ce corps (éthyl-2 pyridyl-4':3 oxo-3 propionate d'éthyle) est préparé en alcoylant l'isonicotinoylacétate d'éthyle par le bromure d'éthyle. Ce procédé fournit une huile rouge distillant entre 120 et 125° sous 2 $\frac{m}{m}$, qui sera sulfurée sans autre purification.

Ethyl-4 pyridyl-4':5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur l'isonicotinoylbutyrate d'éthyle fournit avec un rendement de 5 % (procédé C) l'éthyl-4 pyridyl-4':5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : R = C₂H₅ R' = (4) C₅H₄N-).

Elle se présente sous forme de cristaux orange fondant à 105°.

Analyse C₁₀H₉S₃N : Calc. % : C 50,17 H 3,79
Tr. : 50,29 3,92

XXII. — SULFURATION DU NICOTINOYL-2 HEXANOATE D'ÉTHYLE.

Ce corps (butyl-2 pyridyl-3':3 oxo-3 propionate d'éthyle) est préparé en alcoylant le nicotinoyl acétate d'éthyle par le bromure de butyle. Il bout entre 102 et 108° sous 2 mm.

Butyl-4 pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur le nicotinoyl butyrate d'éthyle fournit l'éthyl-4 rendement de 4 % (procédé C) la butyl-4 pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : R = C₄H₉ R' = (3) C₅H₁₁N-).

Cette dithiole-thione est purifiée par chromatographie. Elle est beaucoup moins adsorbée que les précédentes par l'alumine. Après cristallisation dans l'alcool elle apparaît sous forme de cristaux orangés fondant à 62°.

Analyse C₁₂H₁₃S₃N : Calc. % : C 53,89 H 4,89
Tr. : 54,16 54,10 5,08 5,00

Oxime : cristaux jaunes fondant à 165°.

Analyse C₁₂H₁₁ON₂S₂ : Calc. % : C 54,10 H 5,30
Tr. : 54,06 5,40

XXIII. — SULFURATION DU NICOTINOYL PHÉNYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Ce composé (phényl-2 pyridyl-3':3 oxo-3 propionate d'éthyle) a été préparé en condensant le nicotinate d'éthyle sur le phényl acétate d'éthyle en présence de sodium avec un rendement de 17 %.

Dans un ballon muni d'un agitateur on place 46 g de phénylacétate d'éthyle, 54 g de nicotinate d'éthyle et 6,4 g de sodium en poudre. Le ballon est chauffé au bain de paraffine entre 95 et 105°. La réaction s'amorce assez vivement au début tandis que le mélange se prend en une masse pâteuse brunâtre. Le chauffage et l'agitation sont maintenus pendant 4 heures. Après neutralisation par l'acide chlorhydrique en présence de glace on extrait à l'éther. La solution étherée, est lavée avec une solution de bicarbonate de soude, puis à l'eau, puis est séchée et distillée. L'ester cherché bout entre 168 et 170° sous 2 mm. Il se présente sous la forme d'une huile très visqueuse cristallisant au bout de quelques jours, et fondant vers 65°.

Phényl-4 pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3. — Traité par le pentasulfure de phosphore le nicotinoyl phénylacétate d'éthyle fournit la phényl-4 pyridyl-3':5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction I : R = C₆H₅ R' = (3) C₅H₁₁N-).

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène puis l'alcool, elle se présente sous forme de cristaux rouge-vermillon fondant à 162°.

Analyse C₁₄H₉S₃N : Calc. % : C 58,50 H 3,16
Tr. : 58,46 3,41

Tandis que la sulfuration effectuée par la méthode C se fait avec un rendement de 6 % la méthode D fournit la dithiole-thione avec un rendement de 73 %.

XXIV. — SULFURATION DE L'ISONICOTINOYL PHÉNYL-ACÉTATE D'ÉTHYLE.

Ce composé (phényl-2 pyridyl-4':3 propionate d'éthyle) est obtenu avec un rendement de 50 % en condensant l'isonicotinate d'éthyle avec le phénylacétate d'éthyle en présence de sodium. On opère comme dans le cas précédent mais le dérivé sodé est essoré avant la neutralisation.

L'ester β -cétonique, après cristallisation dans l'éther, fond à 105°

Phényl-4 pyridyl-4':5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur l'isonicotinoyl phénylacétate d'éthyle fournit avec un rendement de 51 % (procédé D) la phényl-4 pyridyl-4':5 dithiole-1,2 thione-3.

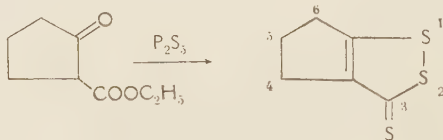
(Réaction I : $R = C_6H_5$ $R' = (4) C_5H_4N$).

Après chromatographie et cristallisation dans l'alcool elle se présente sous forme de cristaux rouges fondant à 189°.

XXV. — SULFURATION DU CYCLOPENTANONE-2 CARBOXYLATE D'ÉTHYLE.

Cet ester β -cétonique est préparé par cyclisation de l'adipate diéthylique sous l'action du sodium (43) (103). $Eb_{20} = 114^\circ$.

Dihydro-5,6 4H cyclopentadithiole-1,2 thione-3. — Traité par le pentasulfure de phosphore le cyclopentanone-carboxylate d'éthyle fournit la 4H dihydro-5,6 cyclopentadithiole-1,2 thione-3.



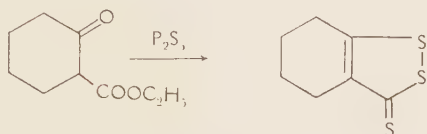
Par le procédé A on obtient la dithiole-thione avec un rendement de 5 %. Avant chromatographie elle se présente sous forme de cristaux violets fondant à 119°. Après chromatographie sur alumine la dithiole-thione perd cette couleur violette et donne des cristaux jaune-brun fondant à 122-123°.

Analyse $C_6H_6S_3$: Calc. % : C 41,34 H 3,47
Tr. : 41,37 41,42 3,56 3,53

XXVI. — SULFURATION DU CYCLOHEXANONE-2 CARBOXYLATE D'ÉTHYLE.

Cet ester est préparé par condensation de l'oxalate d'éthyle sur la cyclohexanone en présence d'éthylate de sodium puis décarbonylation du glyoxylate obtenu sous l'action de la chaleur en présence de poudre de verre (20) (21). $Eb_{15} = 112^{\circ}$.

Tétrahydro-4,5,6,7 benzo dithiole-1,2 thione-3. — Traité par le pentasulfure de phosphore le cyclohexanone-carboxylate d'éthyle en solution dans le xylène (procédé A) fournit avec un rendement de 7,5 % la tétrahydro-4,5 6,7 benzo-dithiole-1,2 thione-3.



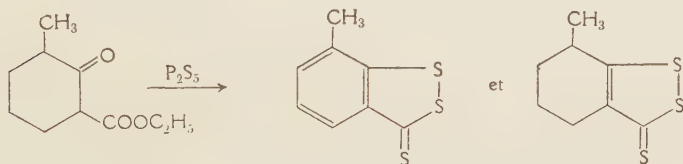
Après chromatographie sur alumine et recristallisation dans l'alcool nous obtenons des cristaux jaune-orange fondant à 102° .

Analyse $C_7H_8S_3$: Calc. % : C 44,64 H 4,28
 Tr. : 45,42 45,34 4,28 4,37

XXVII. — SULFURATION DU MÉTHYL-3 CYCLOHEXANONE-2 CARBOXYLATE D'ÉTHYLE.

Par condensation de l'oxalate d'éthyle et de la méthyl-2 cyclohexanone en présence d'éthylate de sodium on obtient le méthyl-3 cyclohexanone-2 glyoxylate d'éthyle. Ce glyoxylate, décarbonylé par chauffage en présence de poudre de verre fournit le méthyl-3 cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle (19). $Eb_{12} = 115^{\circ}$.

Sulfuration par le pentasulfure de phosphore. — Traité par le pentasulfure de phosphore dans la tétraline (procédé B) le méthyl-3 cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle fournit à la fois la méthyl-7 benzo-dithiole-1,2 thione-3 et la méthyl-7 tétrahydro-4,5,6,7 benzo-dithiole-1,2 thione-3.



Ces deux produits sont séparés par chromatographie. Les fractions de tête de la chromatographie laissent déposer par concentration des cristaux jaune-orange de méthyl-7 benzo-dithiole-1,2 thione-3 qui fondent à 106-107° après recristallisation dans l'alcool. Rendement 1,8 %.

Analyse $C_8H_{10}S_3$: Calc. % : C 48,45 H 3,08

Tr. : 48,61 3,43

Les fractions centrales de la chromatographie fournissent par concentration, avec un rendement de 11 %, des cristaux jaune-d'or de méthyl-7 tétrahydrobenzo-dithiole-1,2 thione-3 fondant après deux recristallisations dans l'alcool à 37°.

Analyse $C_8H_8S_3$: Calc. % : C 47,47 H 4,98

Tr. : 46,92 46,96 5,04 5,09

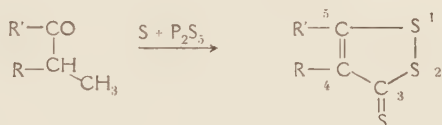
DEUXIEME PARTIE

SULFURATION DE CÉTONES

GÉNÉRALITÉS.

N. Lozac'h et M. Denis (90) ont montré que l'action conjuguée du soufre et du pentasulfure de phosphore sur la propiophénone (phényl-1 propanone-1) ou sur la méthyl benzylcétone (phényl-1 propanone-2) conduit à la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. La paraméthoxy-propiophénone donne dans les mêmes conditions la paraméthoxy-phényl-5 dithiole-thione. Nous avons repris cette étude en l'appliquant à diverses propiophénones substituées. Les sulfurations ont été effectuées à 200-220° dans le biphenyle. L'emploi de ce solvant permet d'améliorer le rendement. Les réactions que nous avons étudiées peuvent être représentées de la façon suivante :

Réaction II.



Le rendement en dithiole-thione dépend notablement de la structure de la cétone que l'on sulfure. Si R est un atome d'hydrogène le rendement est généralement mauvais. Il devient meilleur si R est un radical méthyle ou aryle. C'est ce qui ressort des chiffres suivants :

R' = CH ₃			R' = -C ₆ H ₄ -CH ₃		
R = -H.	Rendement	0,5 %	R = H.	Rendement	2 %
R = -CH ₃ .	Rendement	3 %	R = CH ₃ .	Rendement	33 %
R = C ₆ H ₅ .	Rendement	3 %	R = C ₆ H ₅ .	Rendement	25 %

Quand R' est un radical aromatique ses substituants influent parfois sur le rendement. L'introduction de radicaux méthyles ou d'halogènes change assez peu le rendement. Par contre la présence

de radicaux méthoxy en ortho abaisse le rendement de façon très notable. L'étude de la sulfuration de ces cétones orthométhoxylées sera exposée dans le chapitre suivant.

La sulfuration s'effectue en deux temps. Il y a d'abord remplacement de l'oxygène par le soufre, sous l'action du pentasulfure de phosphore. Ensuite par l'action du soufre à 200° il y a déshydrogénation et formation du cycle dithiolique. Nous avons d'ailleurs pu faire la sulfuration en deux temps sans abaisser le rendement. On a fait d'abord agir le pentasulfure de phosphore seul, dans le xylène à l'ébullition. La solution xylénique incolore est ensuite ajoutée goutte à goutte dans un mélange de soufre et de benzoate d'éthyle porté à 210°. Le xylène distille. La dithiole-thione est isolée de la manière habituelle. Le rendement équivalent à celui obtenu dans la sulfuration de la même cétone par le mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphényle.

Pratiquement, le mode opératoire généralement employé dans ces sulfurations est le suivant. On mélange intimement 20 g de cétone, 10 g de pentasulfure de phosphore, 30 g de soufre et 90 g de biphényle. Ces corps sont chauffés à 210° pendant une heure, puis on laisse refroidir jusqu'à 50° environ. On ajoute alors peu à peu 300 ml. d'éther. Après un repos de 24 heures qui permet la précipitation de la majeure partie du soufre, la solution étherée est filtrée, puis lavée à la soude et à l'eau. La dithiole-thione est précipitée alors sous forme de complexe mercurique par addition d'une solution acétonique saturée de chlorure mercurique. Le précipité est essoré, soigneusement lavé à l'éther pour enlever totalement le biphényle, puis il est imprégné de quelques gouttes d'acétone puis décomposé par une solution aqueuse saturée du sulfure de sodium. La dithiole-thione libérée est extraite au benzène. Il est bon d'employer un très gros excès de sulfure de sodium ce qui permet au sulfure mercurique formé de se dissoudre et empêche toute émulsion. La solution benzénique est lavée à la soude diluée, à l'eau puis est séchée sur chlorure de calcium. Elle est ensuite chauffée sous reflux avec un peu de charbon actif pendant 20 minutes. Elle est enfin filtrée et concentrée. Généralement par refroidissement la dithiole-thione cristallise. Dans le cas contraire le benzène est chassé au bain-marie et le résidu est repris par de l'éther de pétrole pur puis la solution étherée est chromatographiée sur une colonne d'alumine. L'élution est en général effectuée avec de l'éther de pétrole renfermant 15 % de benzène. Par filtration et concentration on obtient des cristaux de dithiole-thione. Ces cristaux sont alors purifiés par cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane. Les résultats obtenus dans ces sulfurations, conformément à la réaction II sont résumés dans le tableau ci-après :

	Nature des substituants de la dithiole-thione		F	Rdt
	R (en 4)	R' (en 5)		
I	H	-CH ₃	33°	0,5
II	CH ₃	-CH ₃	95°	3
III	CH ₃	-C ₆ H ₅	29°	3,5
IV	C ₆ H ₅	-CH ₃	93°	3
V	H	-C ₆ H ₄ CH ₃ (4)	199-120°	2
VI	H	-C ₆ H ₄ Cl (4)	136°	2
VII	H	-C ₆ H ₄ Br (4)	129°	0,5
VIII	H	-C ₆ H ₄ I (4)	198°	2
IX	H	CH ₃ (2)	78°	1
		-C ₆ H ₃ CH ₃ (4) OCH ₃ (3)		
X	H	-C ₆ H ₃	125°	0,5
		OCH ₃ (4)		
XI	CH ₃	-C ₆ H ₅	104°	28
XII	CH ₃	-C ₆ H ₄ -CH ₃ (4)	82°	33
XIII	CH ₃	-C ₆ H ₄ -Cl (4)	156°	26
XIV	CH ₃	-C ₆ H ₄ -Br (4)	165°	25
XV	CH ₃	-C ₆ H ₄ -I (4)	155°	20
XVI	CH ₃	-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (4)	75°	18
		CH ₃ (2)		
XVII	CH ₃	-C ₆ H ₃	59°	29
		CH ₃ (4) CH ₃ (2)		
XVIII	CH ₃	-C ₆ H ₃	73°	30
		CH ₃ (5) CH ₃ (3)		
XIX	CH ₃	-C ₆ H ₃	86°	8
		CH ₃ (4) CH ₃ (2)		
XX	CH ₃	-C ₆ H ₂ -CH ₃ (4)	119°	34
		CH ₃ (6) OCH ₃ (3)		
XXI	CH ₃	-C ₆ H ₃	114°	8
		OCH ₃ (4)		

	Nature des substituants de la dithiole-thione		F	Rdt
	R (en 4)	R' (en 5)		
XXII	CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad (2) \\ \diagup \\ -\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad (4) \\ \text{CH}_3 \quad (3) \end{array} \end{array} $	82°	19
XXIII	CH ₃	$ \begin{array}{c} -\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad (4) \\ \text{CH}_3 \quad (3) \end{array} \end{array} $	120°	6
XXIV	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	161°	25
XXV	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ -CH ₃ (4)	165°	25
XXVI	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (4)	152°	20

Par ailleurs nous avons étudié l'action du soufre et du pentasulfure de phosphore sur la méthyl-2 cyclohexanone. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement très faible, la benzodithiole-1,2 thione-3, qui avait déjà été préparée par action du soufre sur le méthylcyclohexène (87). La formation du cycle dithiolique s'accompagne donc d'une déshydrogénation, contrairement à ce que l'on constate dans l'action du pentasulfure de phosphore sur le cyclohexanone-carboxylate d'éthyle (première partie).

Nous avons enfin étudié l'action du soufre et du pentasulfure de phosphore sur l'acétylbenzène (acétophénone). Dans cette réaction on obtient avec un rendement de 34 % du diphenyl-2,4 thiophène ce qui constitue probablement la synthèse la plus rapide de ce corps. Toutefois cette réaction n'est pas générale car le méthyl-4 acétylbenzène traité dans des conditions identiques n'a pas donné de produit thiophénique.

I. — SULFURATION DE LA BUTANONE.

Le mode opératoire précédent appliqué à la butanone permet d'obtenir avec un rendement de 0,5 % des cristaux de méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 32-33°.

(Réaction II : R = H R' = CH₃).

On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de l'action du pentasulfure de phosphore sur l'acétylacétate d'éthyle (première partie).

II. — SULFURATION DE LA MÉTHYL-3 BUTANONE-2.

Cette cétone (métyl isopropyl cétone) est préparée selon la méthode décrite dans *Organic Syntheses* par action du brome sur l'alcool amylique tertiaire. Le dérivé dibromé obtenu donne par hydrolyse la méthyl-3 butanone-2 (96).

Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3. — La méthyl-3 butanone-2 traitée par le pentasulfure de phosphore fournit avec un rendement de 3 % la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 95° après chromatographie et deux cristallisations dans l'alcool.

Cette dithiole-thione avait déjà été préparée de diverses manières et en particulier par action du soufre sur l'isoprène (70), par cracking des sulfure et disulfure d'amyle (86), et par action du pentasulfure de phosphore sur le méthylacétylacétate d'éthyle (84).

III. — SULFURATION DE LA MÉTHYL-2 PENTANONE-3.

Cette cétone a été préparée par alcoylation de la pentanone-3 à l'aide d'amidure de sodium et d'iodure de méthyle selon la méthode de Haller et Bauer (22, 24).

Méthyl-4 éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. — La méthyl-2 pentanone-3 traitée par le pentasulfure de phosphore fournit, avec un rendement de 3,5 %, la méthyl-4 éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$).

Après chromatographie et cristallisation dans l'alcool elle se présente sous forme de cristaux jaune-brun fondant à 29°. Elle avait déjà été obtenue, avec un rendement de 3 %, par action du pentasulfure de phosphore sur le propionyl propionate de méthyle (première partie).

IV. — SULFURATION DE LA PHÉNYL-3 BUTANONE-2.

Cette cétone a été obtenue par alcoylation de la phényl-1 propanone-2 à l'aide d'iodure de méthyle et d'amidure de sodium (32).

Méthyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Traitée par le pentasulfure de phosphore la phényl-3 butanone-2 fournit la phényl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3, avec un rendement de 3 %.

(Réaction II : $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$).

Elle se présente sous forme de cristaux bruns fondant à 92-93° après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane. On n'observe aucune dépression de point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de la sulfuration du phényl acétylacétate d'éthyle par le pentasulfure de phosphore (première partie).

V. — SULFURATION DE LA (MÉTHYL-4' PHÉNYL)-1 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée par réaction de Friedel et Crafts entre le chlorure de propionyle et le toluène en présence de chlorure d'aluminium. La réaction est effectuée dans le sulfure de carbone (15).

(Méthyl-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Traitée dans les conditions habituelles par le mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore la (méthyl-4' phényl)-1 propanone-1 fournit la (méthyl-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

Réaction II : $R = H$ $R' = (4) CH_3-C_6H_4-$.

Elle se présente sous forme de cristaux jaune-brun fondant à 117-118° après chromatographie et cristallisation dans les solvants habituels.

Analyse $C_{10}H_8S_3$:	Calc. % :	C 53,53	H 3,59
Tr.	:	53,23 53,39	3,51 3,58

VI. — SULFURATION DE LA (CHLORO-4' PHÉNYL)-1 PROPANONE-1.

Cette cétone a été obtenue par réaction du chlorure de propionyle sur la chlorobenzène en présence de chlorure d'aluminium, la condensation étant effectuée dans le sulfure de carbone (11).

La p-chloropropiophénone distille à 119-120° sous 14 $\frac{mm}{m}$ et se solidifie par refroidissement. Après deux cristallisations dans l'alcool on obtient des cristaux fondant à 26°.

(Chloro-4' phényl)-5 dithiole 1,2 thione-3. — L'action du mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore sur la (chloro-4' phényl)-1 propanone-1 fournit avec un rendement de 2 % la (chloro-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = H$ $R' = (4) Cl-C_6H_4-$).

Elle se présente sous forme de cristaux rouges fondant à 135-136° après purification par chromatographie et cristallisation dans le mélange benzène-cyclohexane.

Analyse $C_6H_5S_3Cl$:	Calc. % :	C 44,46	H 2,06	S 39,30
Tr.	:	44,59 44,42	2,09 1,93	39,72 39,94

VII. — SULFURATION DE LA (BROMO-4' PHÉNYL)-1 PROPANONE-1.

Cette cétone a été obtenue par condensation du chlorure de propionyle sur le bromobenzène en présence de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone (11).

(Bromo-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Sulfurée dans les conditions habituelles la (bromo-4' phényl)-1 propanone-1 fournit

avec un rendement de 1 % la (bromo-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = H$ $R' = (4) Br-C_6H_4-$).

Ce composé se présente sous forme de cristaux rouges fondant à 129°. On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de l'action du soufre sur le parabromo-phényl propène (90).

VIII. — SULFURATION DE L' (IODO-4' PHÉNYL)-1 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée en condensant le chlorure de propionyle sur l'iodobenzène en présence de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone. La préparation fournit une huile légèrement rosée bouillant à 154-156° sous 14 $\frac{mm}{m}$, et cristallisant aussitôt. Après deux cristallisations dans l'alcool nous obtenons des cristaux blancs fondant à 57-58°.

(Iodo-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action simultanée du soufre et du pentasulfure de phosphore sur la cétone précédente fournit, avec un rendement de 2 %, l' (iodo-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = H$ $R' = (4) I-C_6H_4-$).

Elle se présente après trois cristallisations dans le benzène sous la forme de cristaux jaune-brun fondant à 198°. Cette dithiole-thione n'était pas encore connue.

Analyse $C_6H_5S_2I$:	Calc. % :	C 32,14	H 1,50	S 28,61
Tr.	:	32,86	33,05	1,54 1,77 28,14 28,00

IX. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHYL-2',4' PHÉNYL)-1 PROPANONE-1.

Cette cétone a été obtenue par action du chlorure de propionyle sur le m-xylène, ne présence de chlorure d'aluminium, dans l'éther de pétrole (7).

(Diméthyl-2',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Sulfurée dans les conditions habituelles la (diméthyl-2',4' phényl)-1 propanone-1 fournit, avec un rendement de 1 %, des cristaux orange de (diméthyl-2',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 78° après chromatographie et recristallisation dans le cyclohexane.

(Réaction II : $R = H$ $R' = (2,4) (CH_3)_2 C_6H_3-$).

Analyse $C_{11}H_{10}S_2$:	Calc. % :	C 55,42	H 4,23
Tr.	:	55,31	55,15 4,08 4,12

X. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHOXY-3',4' PHÉNYL)-1 PROPANONE-1.

Ce composé a été préparé par action du chlorure de propionyle sur le diméthoxy-1,2 benzène, en présence de chlorure d'aluminium, dans l'éther de pétrole (25, 55). La cétone obtenue, distillée, bout entre 180 et 190° sous 13 mm. Elle cristallise immédiatement et fond à 58-59° après cristallisation dans l'éther et l'alcool.

(Diméthoxy-3',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Par sulfuration, la cétone précédente, on obtient, avec un rendement de 0,5 % la (diméthoxy-3',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = H$ $R' = (3, 4) (CH_3O)_2C_6H_3$).

Les cristaux de dithiole-thione, purifiés par chromatographie et cristallisation dans l'alcool fondent à 128°. On n'observe aucune dépression de point de fusion lorsqu'on mélange ce produit avec un échantillon provenant de l'action du soufre sur le diméthoxy-1,2 allyl-4 benzène (méthyl eugenol) (76).

XI. — SULFURATION DE LA MÉTHYL-2 PHÉNYL-1 PROPANONE-1.

Cette cétone (isobutyrophénone) a été obtenue par oxydation permanganique de l'isopropylphénylcarbinol obtenu lui-même par condensation du bromure d'isopropyl-magnésium sur l'aldéhyde benzoïque.

Méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. — Sulfurée dans les conditions habituelles, l'isobutyrophénone fournit, avec un rendement de 28 %, des cristaux orangés de méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = CH_3$ $R' = C_6H_5$).

Après cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane le corps obtenu fond à 104°. On n'observe aucune dépression de point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de l'action du pentasulfure de phosphore sur le benzoylpropionate d'éthyle (première partie).

XII. — SULFURATION DU (MÉTHYL-4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée par action du chlorure d'isobutyryle sur le toluène, en présence de chlorure d'aluminium, dans le sulfure de carbone (8).

Méthyl-4 (méthyl-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — La précédente cétone, traitée par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore à 200°, donne, avec un rendement de 33 %, des cristaux orange de méthyl-4 (méthyl-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = CH_3$ $R' = (4) CH_3-C_6H_4$).

Ces cristaux sont purifiés par chromatographie sur alumine et par cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane. Le point de fusion instantané de ce produit est de 73° mais si le chauffage est très lent le liquide cristallise pour fondre de nouveau à 82°. Cette dithiole-thione n'était pas encore connue.

Analyse $C_{11}H_{10}S_3$: Calc. % : C 55,41 H 4,22
Tr. : 55,54 55,51 4,21 4,38

XIII. — SULFURATION DE LA (CHLORO-4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Un essai de préparation de cette cétone fut tenté par condensation du chlorure d'isobutyryle sur le chlorobenzène en présence de chlorure d'aluminium. L'huile obtenue était très impure, distillait sans palier bien défini et noircissait à la lumière. Nous avons préparé cette cétone à l'état pur par alcoylation de la (chloro-4' phényl)-1 propanone-1 par l'iodure de méthyle et l'amidure de sodium. A partir de 22 g de (chloro-4' phényl)-1 propanone-1 on obtient 15 g d'une huile incolore bouillant entre 94 et 98° sous 2 $\frac{m}{m}$. Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature.

Semi-carbazone.

Analyse $C_{11}H_{11}ON_3Cl$: Calc. % : C 55,11 H 5,89 N 17,53
Tr. : 55,32 55,32 5,93 6,03 17,51 17,32

Cette semi-carbazone fond à 189° après cristallisation dans l'alcool.

Méthyl-4 (chloro-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Sulfurée dans les conditions habituelles la méthyl-2 (chloro-4' phényl)-1 propanone-1 fournit, avec un rendement de 26 %, des cristaux rouge-brique de méthyl-4 (chloro-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : R = CH_3 R' = (4) Cl- C_6H_4).

Cette dithiole-thione n'avait pas encore été isolée. Le produit que nous avons obtenu fond à 156° après chromatographie et cristallisation dans le benzène

Analyse $C_{10}H_7S_3Cl$: Calc. % : C 46,40 H 2,72
Tr. : 46,19 46,42 2,75 2,61

XIV. — SULFURATION DE LA (BROMO-4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Comme pour la méthyl-2 (chloro-4' phényl)-1 propanone-1, un essai de préparation avait été tenté par condensation du chlorure d'isobutyryle sur le bromobenzène. La cétone obtenue était impure, bouillait sans palier bien net et noircissait à la lumière après distillation. Par sulfuration cette huile donnait le dérivé trisulfuré avec un rendement de 6 %. Il nous a été possible d'obtenir la méthyl-2 (bromo-4' phényl)-1 propanone-1 à l'état pur par alcoylation de la (bromo-4' phényl)-1 propanone-1 à l'aide de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle. A partir de 30 g de (bromo-4' phényl)-1

propanone-1 nous avons obtenu 27 g de cétone cherchée bouillant à 120-121° sous 1 $\frac{m}{m}$. L'huile incolore, légèrement odorante, obtenue cristallise bientôt. F = 18°.

Oxime. — Après cristallisation dans l'alcool l'oxime, se présente sous forme d'aiguilles blanches se sublimant rapidement par chauffage et fondant à 194-195°.

Analyse C₁₀H₁₂ONBr: Calc. % : C 49,60 H 4,99 N 5,78
Tr. : 50,06 49,98 5,38 5,20 5,39 5,53

Méthyl-4 (bromo-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Traitée par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore, la méthyl-2 (bromo-4' phényl)-1 propanone-1 donne, avec un rendement de 25 % la méthyl-4 (bromo-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : R = CH₃ R' = (4) Br-C₆H₄-).

Elle se présente après chromatographie et cristallisation dans un mélange de benzène et de cyclohexane sous forme de cristaux rouge orangé fondant à 164-165°.

Analyse C₁₀H₇S₃Br : Calc. % : C 39,60 H 2,33
Tr. : 38,84 39,57 2,28 2,19

XV. — SULFURATION DE L'(IODO-4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée par alcoylation, à l'aide de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle, de l'(iodo-4' phényl)-1 propanone-1. L'huile obtenue bout à 154-156° sous 15 $\frac{m}{m}$. Elle est incolore et possède une odeur particulière. Cristallisée dans l'alcool elle se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 42°.

Méthyl-4 (iodo-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Par sulfuration, la méthyl-2 (iodo-4' phényl)-1 propanone-1, fournit la méthyl-4 (iodo-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 avec un rendement de 20 %.

(Réaction II : R = CH₃ R' = (4) I-C₆H₄-).

La dithiole-thione cristallisée dans le benzène, se présente sous la forme de cristaux orangés fondant à 155°.

Analyse C₁₀H₇S₃I : Calc. % : C 34,29 H 2,01
Tr. : 35,05 35,10 1,95 2,03

XVI. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Un essai de préparation de cette cétone fut tenté par action du bromure d'isopropyl-magnésium sur l'aldéhyde anisique puis oxydation. Dans cette réaction on n'obtient pas l'alcool secondaire cherché mais son éther-oxyde (54).

La cétone fut obtenue en faisant agir le chlorure d'isobutyryle sur le méthoxybenzène (anisole), en présence de chlorure d'aluminium, dans l'éther de pétrole (26). La cétone formée bout à 109-110° sous 2 $\frac{m}{m}$.

Méthyl-4 (méthoxy-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — La sulfuration de la cétone précédente, réalisée selon le mode opératoire habituel fournit, avec un rendement de 18 %, la méthyl-4 (méthoxy-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = CH_3$ $R' = (4) CH_3O-C_6H_4$).

Cette dithiole-thione se présente, après cristallisation dans l'alcool, sous la forme de cristaux rouge-orange fondant à 67°. Dans la mesure du point de fusion au microscope à platine chauffante, on note un point de transformation. Le liquide obtenu par fusion de la variété rouge recristallise en aiguilles jaunes qui fondent à 75-76°. Un échantillon de la variété rouge-orange abandonné pendant quelques mois s'est partiellement transformé en variété jaune.

Analyse $C_{11}H_{10}S_3$: Calc. % : C 51,93 H 3,96
Tr. : 52,21 52,12 3,94 3,86

La même dithiole-thione a été obtenue par sulfuration de l'éthéroxyde obtenu précédemment. La sulfuration est réalisée dans les mêmes conditions que celles des cétones et se fait avec un rendement de 11 %.

XVII. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHYL-2',4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée par action du chlorure d'isobutyryle sur le métaxylène en présence de chlorure d'aluminium dans l'éther de pétrole. La cétone obtenue se présente sous forme d'un liquide incolore bouillant à 87-88° sous 2 $\frac{m}{m}$. Cette cétone avait déjà été préparée de la même manière mais en utilisant le sulfure de carbone au lieu d'éther de pétrole (8).

Méthyl-4 (diméthyl-2',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Par sulfuration, dans les conditions habituelles, de la cétone précédente, on obtient avec un rendement de 29 %, la méthyl-4 (diméthyl-2',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. Elle se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 59° après chromatographie sur alumine et recristallisation dans l'alcool.

(Réaction II : $R = CH_3$ $R' = (2, 4) (CH_3)_2C_6H_3$).

Analyse $C_{12}H_{12}S_3$: Calc. % : C 57,09 H 4,79
Tr. : 57,09 57,09 4,82 4,81

XVIII. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHYL-2',5' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone est préparée par condensation du chlorure d'isobutyryle sur le paraxylène en présence de chlorure d'aluminium, dans l'éther de pétrole (8). Elle bout à 92° sous 4 $\frac{m}{m}$.

Méthyl-4 (diméthyl-2',5' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Par action du soufre et du pentasulfure de phosphore sur le composé

précédent on obtient avec un rendement de 30 % la méthyl-4 (diméthyl-2',5' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = CH_3$ $R' = (2, 5) (CH_3)_2CH_3$).

Après cristallisation dans le cyclohexane et l'alcool elle se présente sous forme de cristaux jaune-d'or fondant à 73°.

Analyse $C_{12}H_{12}S_3$: Calc. % : C 57,09 H 4,79
Tr. : 56,79 57,07 4,72 4,72

XIX. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHYL-3',4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone fut préparée par action du chlorure d'isobutyryle sur l'orthoxylène en présence de chlorure d'aluminium, dans l'éther de pétrole (8). Cette cétone bout à 140° sous 16 $\frac{mm}{m}$.

Méthyl-4 (diméthyl-3',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 — Sulfurée dans les conditions habituelles, la cétone précédente fournit, avec un rendement de 8 %, la méthyl-4 (diméthyl-3',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = CH_3$ $R' = (3, 4) (CH_3)_2C_6H_3$).

Après la purification habituelle les cristaux jaunes de dithiole-thione fondent à 96°.

Analyse $C_{12}H_{12}S_3$: Calc. % : C 57 09 H 4,79
Tr. : 57,15 57,33 4,90 4,68

XX. — SULFURATION DE LA (TRIMÉTHYL-2',4',6' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone fut préparée par action de 39 g de chlorure d'isobutyryle sur 50 g de mésitylène en présence de 25 g de chlorure d'aluminium. La condensation fut effectuée dans l'éther de pétrole. La cétone cherchée est une huile incolore qui bout à 128-130° sous 14 $\frac{mm}{m}$ (17).

Méthyl-4 (triméthyl-2',4',6' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Par sulfuration la cétone précédente fournit avec un rendement de 34 % la méthyl-4 (triméthyl-2',4',6' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = CH_3$ $R' = (2, 4, 6) (CH_3)_3C_6H_3$).

Après cristallisation dans le cyclohexane et l'alcool cette dithiole-thione se présente sous la forme de longues aiguilles rouge-orange fondant à 119°.

Analyse $C_{13}H_{14}S_3$: Calc. % : C 58,60 H 5,30
Tr. : 58,72 5,51

XXI. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHOXY-3',4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone est préparée par action du chlorure d'isobutyryle sur le diméthoxy-1,2 benzène en présence de chlorure d'aluminium, dans l'éther de pétrole (8).

(Diméthoxy-3',4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — La cétone précédente sulfurée, fournit, avec un rendement de 8 %, des cristaux jaunes de (diméthoxy-3',4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : $R = CH_3$ $R' = (3, 4) (CH_3O)_2 C_6H_3-$).

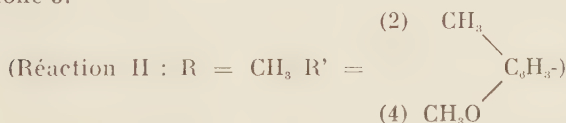
Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool cette dithiole-thione se présente sous forme de cristaux rouge-orange fondant à 114°.

Analyse $C_{12}H_{12}O_2S_3$: Calc. % : C 50,67 H 4,25
Tr. : 50,46 50,62 4,05 4,04

XXII. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-4' MÉTHYL-2' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone est obtenue par action du sulfate de méthyle sur le dérivé sodé de l'(hydroxy-4' méthyl-2' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1 (cf. 3^e partie Par. IV). $E_{b_{15-16}} = 144-146^\circ$.

Méthyl-4 (méthyl-2' méthoxy-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — Par sulfuration la cétone précédente fournit avec un rendement de 19 % la méthyl-4 (méthyl-2' méthoxy-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.



Après cristallisation dans l'alcool ce composé se présente sous forme de cristaux jaune-d'or fondant à 82°.

Analyse $C_{12}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 53,69 H 4,51
Tr. : 53,22 53,39 4,65 4,47

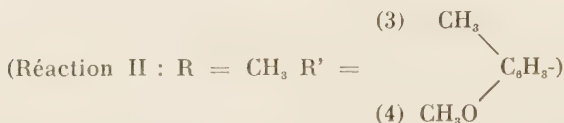
XXIII. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-4' MÉTHYL-3' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

L'(hydroxy-4' méthyl-3' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1 est obtenue, avec un rendement de 70 % par transposition de Fries de l'isobutyrate d'ortho-crésyle. Cette cétone bout à 163-164° sous 3 mm, se solidifie et après cristallisation dans l'éther fond à 122°. Par action

du sulfate de méthyle on obtient la (méthoxy-4' méthyl-3' phényl)-1 méthyl-1 propanone-1 bouillant à 128-130° sous 1 à 2 $\frac{m}{m}$.

La transposition de Fries donne simultanément, avec un rendement de 14 %, l'(hydroxy-2' méthyl-3' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1, bouillant à 96° sous 2 $\frac{m}{m}$.

(Méthyl-3' méthoxy-4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — La sulfuration de la (méthyl-3' méthoxy-4' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1 fournit, avec un rendement de 6 %, la (méthyl-3' méthoxy-4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.



Cette dithiole-thione se présente après chromatographie et cristallisation dans l'alcool sous forme de cristaux jaune-orange fondant à 120°.

Analyse $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{OS}_2$: Calc. % : C 53,69 H 4,51 S 35,84
Tr. : 53,60 53,69 4,46 4,56 35,51 35,43

XXIV. — SULFURATION DE LA DIPHÉNYL-1,2 PROPANONE-1.

On prépare d'abord la phénylacétylbenzène par condensation du chlorure de phénylacétyle sur le benzène selon le mode opératoire décrit dans Organic Syntheses (98).

Le diphényl-1,2 propanone-1 est préparé par alcoylation de la cétone précédente à l'aide de l'iodure de méthyle et de l'éthylate de sodium (50).

Diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3. — Sulfurée dans les conditions habituelles, la diphényl-1,2 propanone-1 fournit, avec un rendement de 25 %, la diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction II : R = R' = C_6H_5).

Après chromatographie et cristallisation dans le benzène ce composé se présente sous la forme de cristaux rouges fondant à 161°. Elle avait déjà été préparée par action du soufre sur le diphényl-1,2 propène (93).

On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de la sulfuration du diphényl-1,2 propène.

XXV. — SULFURATION DE LA (MÉTHYL-4' PHÉNYL)-1 PHÉNYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone fut préparée de la même manière que la précédente. Tout d'abord, on fait agir le chlorure de phényl-acétyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium puis la cétone obtenue est alcoylée à l'aide d'iode de méthyle (50).

Phényl-4 (méthyl-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — L'action du pentasulfure de phosphore sur la (méthyl-4' phényl)-1 phényl-2 propanone-1 fournit, avec un rendement de 25 %, des cristaux rouge-orange de phényl-4 (méthyl-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3, fondant à 165° après chromatographie et cristallisation dans le cyclohexane.

(Réaction II : $R = C_6H_5$ $R' = (4) (CH_3-C_6H_4)$).

Analyse $C_{16}H_{12}S_3$:	Calc. % :	C 63,95	H 4,03
	Tr. :	63,50 63,46	3,90 3,85

XXVI. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-4' PHÉNYL)-1 PHÉNYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone fut préparée par action du chlorure de phénylacétyle sur le méthoxybenzène en présence de chlorure d'aluminium puis alcoylation du composé obtenu à l'aide d'iode de méthyle et d'amidure de sodium (50).

Phényl-4 (méthoxy-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — La sulfuration de la cétone précédente par le mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore fournit, avec un rendement de 20 %, la phényl-4 (méthoxy-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. Après cristallisation dans l'alcool et le cyclohexane cette dithiole-thione se présente sous forme de cristaux orange fondant à 152°.

Analyse $C_{16}H_{12}OS_3$:	Calc. % :	C 60,72	H 3,82
	Tr. :	60,55 60,52	3,87 3,83

XXVII. — SULFURATION DE LA MÉTHYL-2 CYCLOHEXANONE.

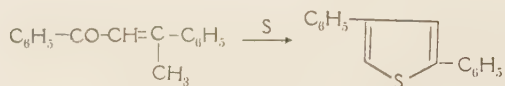
Dans la sulfuration de la méthyl-2 cyclohexanone-1 par le soufre et le pentasulfure de phosphore on obtient, avec un faible rendement, des cristaux orangés de benzodithiole-1,2 thione-3 fondant à 94°. On n'observe aucune dépression de point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de l'action du soufre sur le méthyl cyclohexène (87). Par contre une forte dépression est constatée quand on effectue le mélange avec un échantillon de tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3.

XXVIII. — SULFURATION DE L'ACÉTOPHÉNONE.

Un premier essai de sulfuration de l'acétophénone par le soufre seul n'a pas permis d'isoler aucun produit de sulfuration. On retrouve l'acétophénone.

Dans un deuxième essai 30 g d'acétophénone 30 g de soufre et 10 g de pentasulfure de phosphore intimement mélangés sont chauffés à 200° pendant une heure. Le mélange encore chaud est repris par 50 cm³ de xylène puis par 300 cm³ d'éther. La solution étherée est abandonnée une nuit au repos. Elle est alors filtrée puis l'éther est distillé. Par refroidissement de la solution xylénique il se dépose 10 g de cristaux blanc-jaunâtre de diphényl-2,4 thiophène. Après cristallisation dans l'alcool il fond à 120°. Le rendement est de 34 %.

Nous avons déjà signalé un mode de préparation de ce diphényl-2,4 thiophène : on l'obtient avec un rendement de 80 % par action du soufre à 200° sur le diphényl-1,3 butène-2 one-1 (dyppnone) la sulfuration étant effectuée sans solvant (91).



Avant ces travaux, le diphényl-2,4 thiophène avait été obtenu de diverses manières, entre autres par action de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré à 0° sur l'acétophénone. Campaigne a par la suite perfectionné cette méthode par l'emploi de chromite de cuivre comme catalyseur (61). Récemment J. Schmitt et ses collaborateurs l'ont obtenu par action du soufre à 250° sur le diphényl-2,4 butène-2 (95). Notre méthode de préparation, par sa simplicité paraît une des meilleures.

XXIX. — SULFURATION DE LA PARAMÉTHYLACÉTOPHÉNONE.

La sulfuration de la paraméthylacétophénone effectuée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'acétophénone ne nous a pas permis d'obtenir de di-p-tolyl-2,4 thiophène.

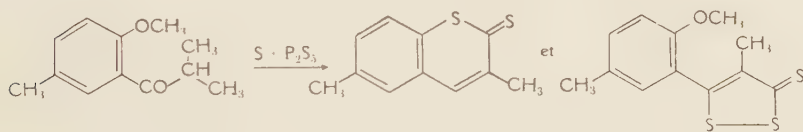
SULFURATION DE CÉTONES AROMATIQUES POSSÉDANT UN GROUPE RÉACTIF EN ORTHO DE LA CHAÎNE CARBONYLÉE

GÉNÉRALITÉS.

Dans la précédente partie, nous avons vu que l'action simultanée du soufre et du pentasulfure de phosphore sur les cétones de formule $\text{CH}_3\text{-CHR-CO-R'}$ fournit des dithiole-1,2 thiones-3. Nous allons maintenant étudier la sulfuration de cétones où le radical R' est aromatique et comporte, en ortho de la chaîne carbonylée, un groupe réactif : méthoxy, hydroxy ou méthylthio.

On constate alors en général qu'il se forme, à côté de la dithiole-thione attendue, un autre produit de sulfuration qui, ainsi que nous le montrerons, est une dithio-coumarine. Voici un exemple de genre de transformation :

Réaction III :



La structure des thio-coumarines (IIIb) a été établie grâce aux synthèses de thio-coumarines et de thio-chromones décrites dans la cinquième partie de cette Thèse.

La formation de thio-coumarine comporte la migration du groupe thio-carbonyle en bout de la chaîne qui se cyclise en donnant le cycle thio-pyrannique. Cette migration n'est pas sans analogie avec la réaction de Willgerodt, et nous avons par ailleurs constaté que les dithio-chromones se transposent en dithio-coumarines par chauffage en présence de soufre et de pentasulfure de phosphore.

Dans les sulfurations, la dithio-coumarine se forme en moins grande quantité que la dithiole-thione et dans certains cas nous n'avons obtenu que des traces de dithio-coumarines.

Dans la sulfuration des (diméthoxy-2',4' phényl)-1 propanone-1 et (diméthoxy-2',5' phényl)-1 propanone-1 nous n'avons pu isoler aucun produit défini. Les cétones possédant une fonction phénol en ortho de la chaîne carbonylée ne nous ont pas fourni de dithiole-thione, mais ont donné, avec un faible rendement, une dithio-coumarine.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

		Dithiole-thione		Dithio-coumarine	
		F.	Rdt.	F.	Rdt.
I	(2) CH_3O $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$		néant		néant
II	(4) CH_3O $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{CO-CH}_2\text{CH}_3$ (2) CH_3O $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{CO-CH}_2\text{CH}_3$ (5) CH_3O $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{CO-CH}_2\text{CH}_3$		néant		néant
III	(2) $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}$ $\diagup$ CH_3 $\diagdown$ CH_3	119°	10 %		
IV	(2) HO $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagup$ CH_3 $\diagdown$ CH_3 (4) CH_3 $\diagup$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagdown$ CH_3			156°	faible
V	(2) CH_3O $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagup$ CH_3 $\diagdown$ CH_3 (4) CH_3 $\diagup$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagdown$ CH_3	89°	11 %	156°	2,5 %
VI	(2) OH $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagup$ CH_3 $\diagdown$ CH_3 (5) CH_3 $\diagup$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagdown$ CH_3			155°	faible
VII	(2) CH_3O $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagup$ CH_3 $\diagdown$ CH_3 (5) CH_3 $\diagup$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagdown$ CH_3	107°	10 %	155°	2 %
VIII	(2) CH_3O $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagup$ CH_3 $\diagdown$ CH_3 (4) CH_3O $\diagdown$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$ $\diagup$ CH_3 $\diagdown$ CH_3	110°	5 %		

		Dithiole-thione		Dithio-coumarine	
		F.	Rdt.	F.	Rdt.
IX	(2) CH_3O	90°	9 %	163-164°	0,5 %
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$				
X	(5) CH_3O			155°	0,5 %
	(2) CH_3S				
XI	(5) CH_3	130°			traces
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$				
XII	(2) CH_3O	114-15°	3 %	120°	1 %
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$				
XIII	(5) OCH_3				
	(2) CH_3O				
XIV	(5) CH_3O				
	(2) CH_3O				
	(4) CH_3				
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}$				

I. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHOXY-2',4' PHÉNYL)-1 PROPANONE-1.

La (diméthoxy-2',4' phényl)-1 propanone-1 est préparée par condensation du chlorure de propionyle sur le diméthoxy-1,3 benzène en présence de chlorure d'aluminium. La condensation est effectuée dans l'éther de pétrole. La cétone formée bout entre 174 et 178° sous 18 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et fond à 72° après cristallisation dans l'éther (52) (56),

La (diméthoxy-2',4' phényl)-1 propanone-1 sulfurée dans les conditions habituelles ne permet d'isoler aucun produit défini.

II. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHOXY-2',5' PHÉNYL)-1 PROPANONE-1.

Cette cétone est préparée par condensation du chlorure de propionyle sur le diméthoxy-1,4 benzène en présence de chlorure d'aluminium. Elle bout à 130° sous 13 mm (25).

Par sulfuration de la (diméthoxy-2',5' phényl)-1 propanone-1 nous n'avons pu isoler aucun produit sulfuré.

III. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-2' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

On prépare d'abord l'(hydroxy-2' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1 par action du chlorure d'isobutyryle sur le phénol puis transposition de Fries en présence de chlorure d'aluminium. On obtient à la fois les dérivés ortho et para (42).

(Méthoxy-2' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1. — Elle est préparée par méthylation de l'(hydroxy-2' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1 à l'aide de sulfate de méthyle avec un rendement de 80 %. Cette cétone bout entre 102 et 105° sous 1 mm.

(Méthoxy-2' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Sulfurée dans les conditions habituelles la cétone précédente fournit, avec un rendement de 10 %, la (méthoxy-2' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction IIIa : R = CH₃).

Ce composé se présente sous forme de cristaux rouge-orange fondant à 119° après chromatographie et recristallisation dans l'alcool.

Analyse C ₁₁ H ₁₀ OS ₃ :	Calc. % :	C 51,93	H 3,96
	Tr. :	52,30 52,35	3,89 4,08

IV. — SULFURATION DE L'(HYDROXY-2' MÉTHYL-4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée par transposition de Fries, en présence de chlorure d'aluminium, de l'isobutyrate de méta-crésyle. Il se fait en même temps un peu d'(hydroxy-4' méthyl-2' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1 (34) ; à partir de 108 g de méta-crésol, nous obtenons 123 g de cétone cherchée hydroxylée en ortho de la chaîne, bouillant à 130° sous 20 mm. On obtient de plus 12 g de cétone hydroxylée en para de la chaîne, bouillant vers 160° sous 1 mm.

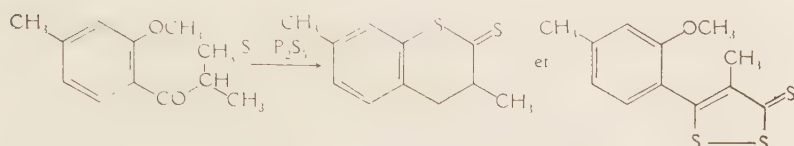
Diméthyl-3,7 dithio-coumarine-1,2. — Cette substance a été obtenue avec un très faible rendement par sulfuration de l'(hydroxy-2' méthyl-4' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1. Elle se présente sous la forme de cristaux orange fondant à 156°.

Le produit a été identifié à celui provenant de la sulfuration de la cétone méthoxylée par son point de fusion mélangé et par son spectre infra-rouge.

V. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-2' MÉTHYL-4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone fut préparée par méthylation de l'(hydroxy-2' méthyl-4' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1, à l'aide de soude et de sulfate de méthyle. Le produit obtenu bout à 136-138° sous 15 $\frac{m}{m}$.

Diméthyl-3,7 dithio-coumarine et (Méthoxy-2' méthyl-4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Ces deux composés se forment simultanément quand on fait agir sur la cétone précédente un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore.



Ces deux produits sont facilement séparés par chromatographie sur alumine. Les deux produits sont dissous dans l'éther de pétrole pur. La dithio-coumarine est beaucoup moins adsorbée que la dithiole-thione. L'élution est effectuée au moyen d'éther de pétrole renfermant 10 % de benzène. Les fractions de tête laissent déposer des cristaux rouge-orange de dithio-coumarine. Après cristallisation dans l'alcool ces cristaux fondent à 156°. R = 2,5 %.

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}_2$: Calc. % : C 64,03 H 4,89 S 31,08
Tr. : 63,83 63,87 4,95 4,83 31,54 31,74

Spectre d'absorption I.R. (cm^{-1}).

712 1L	1022 0,5L	1243 3M	1528 2L
805 4E	1036 1L	1271 2M	1554 0,3B
873 3E	1062 7M	1366 5L	1586 3B
902 3M	1083 3E	1417 1L	1598 2B
931 3B	1140 5M	1445 0,1L	1737 0,3L
943 2B	1203 2B	1486 0,1L	
956 0,5L	1210 3B	1515 0,1L	

Les fractions de queue de la chromatographie fournissent des cristaux orange de dithiole-thione. Ils sont recristallisés dans l'alcool F = 89°. Rendement 11 %.

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OS}_3$: Calc. % : C 53,69 H 4,51 S 35,84
Tr. : 53,46 53,47 4,48 4,60 36,09 36,12

VI. — SULFURATION DE L'(HYDROXY-2' MÉTHYL-5' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

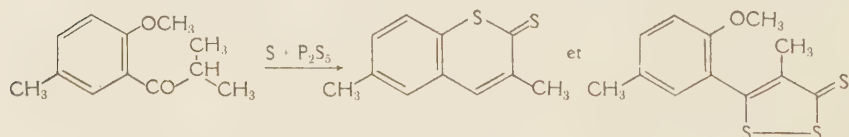
Cette cétone fut préparée en transposant l'isobutyrate de para-crésyle à l'aide de chlorure d'aluminium (29). Elle se présente sous la forme d'une huile incolore bouillant à 125° sous 10 $\frac{m}{m}$. Le rendement de la transposition de Fries est de 92 %.

Diméthyl-3,6 dithio-coumarine. — Par sulfuration de la cétone précédente, on obtient, avec un faible rendement des aiguilles orangées de diméthyl-3,6 thione-coumarine fondant à 155°. Ce produit a été identifié avec la dithio-coumarine obtenue dans la sulfuration suivante par le point de fusion mélangé et par le spectre d'absorption infra-rouge (voir par. VII).

VII. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-2' MÉTHYL-5' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée par action du sulfate de méthyle sur le dérivé sodé de l'(hydroxy-2' méthyl-5' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1 (26).

Diméthyl-3,6 dithio-coumarine et (Méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Ces deux composés se forment simultanément quand la cétone précédente est soumise à l'action d'un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore.



Ces deux produits sont séparés par chromatographie. Les fractions de tête de la chromatographie laissent cristalliser par concentration des cristaux orange de diméthyl-3,6 dithio-coumarine. Après trois cristallisations dans l'alcool ces cristaux fondent à 155°. Le rendement est de 2 %.

Analyse C₁₁H₁₀S₂ : Calc. % : C 64,03 H 4,89 S 31,08
Tr. : 64,11 64,23 4,90 4,96 31,10 31,35

Spectre d'absorption infra-rouge. Fréquence en cm⁻¹.

717 1M	947 1,5B	1155 1M	1426 0,5L
769 0,5M	956 1,5B	1175 1L	1457 2L
800 5E	1035 0,2B	1206 4M	1542 3L
810 1M	1048 0,5B	1248 2M	1588 3L
858 0,5L	1063 3B	1271 2M	
911 3B	1075 3B	1355 3B	
920 3B	1085 2B	1361 3B	

Les fractions de queue de la chromatographie fournissent par concentration des paillettes rouge-orange de dithiole-thione, qui, après cristallisation dans l'alcool fondent à 107°, le rendement est de 10 %.

Analyse $C_{12}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 53,69 H 4,51
Tr. : 53,47 53,46 4,41 4,57

VIII. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHOXY-2',4' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée par action du chlorure d'isobutyryle sur le diméthoxy-1,3 benzène en présence de chlorure d'aluminium dans l'éther de pétrole. Elle bout à 128° sous 2 mm.

Méthyl-4 (diméthoxy-2',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — La sulfuration de la (diméthoxy-2',4' phényl)- méthyl-2 propanone-1 fournit la méthyl-4 (diméthoxy-2',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3, fondant à 110° après chromatographie et cristallisation dans l'alcool. Le rendement de la sulfuration est seulement de 5 %.

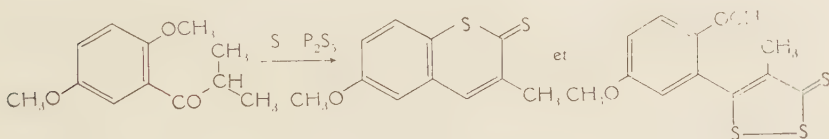
Analyse $C_{12}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 50,67 H 4,25
Tr. : 50,48 50,40 4,30 4,24

Nous n'avons pas pu isoler de dithio-coumarine.

IX. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHOXY-2',5' PHÉNYL)-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée par action du chlorure d'isobutyryle sur le diméthoxy-1,4 benzène en présence de chlorure d'aluminium, dans l'éther de pétrole (53). Le produit obtenu bout à 125° sous 2 mm.

Méthoxy-6 méthyl-3 dithio-coumarine et (Diméthoxy-2',5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Ces deux corps sont obtenus simultanément quand la cétone précédente est sulfurée par le soufre et le pentasulfure de phosphore.



Ces deux produits sont séparés par chromatographie. Les fractions de tête laissent cristalliser des aiguilles orange de dithio-coumarine, qui, après cristallisation dans l'alcool fondent à 163-164°.

Analyse $C_{21}H_{10}OS_2$: Calc. % : C 59,42 H 4,53 S 28,85
Tr. : 59,26 519,10 4,65 4,85

Concentrées, les fractions de queue fournissent des cristaux rouges de dithiole-thione fondant à 90° après cristallisation dans l'alcool. Ce point de fusion correspond probablement à une forme instable. En effet par sulfuration de la cétone formylée correspondante (quatrième partie) nous obtenons des cristaux jaune-orange du même produit.

Les cristaux de la variété jaune fondent à 93-94°. Le produit rouge, recristallisé dans l'alcool, donne la forme jaune si l'on amorce la cristallisation avec un cristal de cette variété et par la suite il est impossible de réobtenir cette variété rouge.

Analyse $C_{12}H_{12}O_2S_3$: Calc. % : C 50,67 H 4,25
Tr. : 50,53 50,52 4,11 4,16

X. — SULFURATION DE LA MÉTHYL-2 (MÉTHYL-5' MÉTHYLTHIO-2' PHÉNYL)-1 PROPANONE-1.

Le méthyl-4 thiophénol a été préparé par action du chlorure de p-tolyl-diazonium sur le xanthogénate de potassium, puis saponification de l'ester xanthogénique obtenu conformément au procédé utilisé pour la synthèse du méthyl-3 thiophénol (97). Par réaction sur le sulfate de méthyle, le méthyl-4 thiophénolate de sodium fournit le méthyl-4 méthylthio-benzène, bouillant à 95° sous 14 mm.

Le chlorure d'isobutyryle est condensé sur le sulfure précédent, en présence de chlorure d'aluminium (77). La méthyl-2 (méthyl-5' méthylthio-2' phényl)-1 propanone-1 est ainsi obtenue avec un rendement de 55 % par rapport au sulfure mis en œuvre.

Diméthyl-3,6 dithio-coumarine. — La sulfuration de la cétone précédente ne nous a fourni que la diméthyl-3,6 dithio-coumarine, le rendement étant d'ailleurs très faible (0,5 %). On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de la sulfuration de la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1. Le spectre d'absorption infra-rouge des deux échantillons est le même.

Dans cette sulfuration nous n'avons pu isoler la dithiole-thione. Nous verrons dans la quatrième partie que l'on peut l'obtenir par sulfuration du méthyl-2 (méthylthio-2' méthyl-5' phényl)-3 oxo-3 propanal.

XI. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-2' NAPHTYL-1')-1 MÉTHYL-2 PROPANONE-1.

L'(hydroxy-2' naphtyl-1')-1 méthyl-2 propanone-1 a d'abord été préparée par isomérisation de l'isobutyrate de naphtyle-2 en présence de chlorure d'aluminium. Elle bout à 164-166° sous 3 mm. Sur le dérivé sodé de cette cétone-phénol, on fit agir le sulfate de méthyle, ce qui conduisit à la (méthoxy-2' naphtyl-1')-1 méthyl-2 propanone-1, huile jaune très clair bouillant à 176-178° sous 3 mm.

(Méthoxy-2' naphtyl-1')-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — La méthoxy-cétone précédente, sulfurée dans les conditions habituelles, fournit cette dithiole-thione qui se présente sous la forme de cristaux orange fondant à 130°5 après chromatographie et cristallisation dans le benzène.

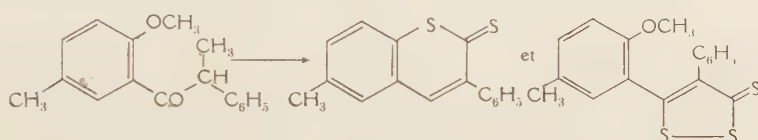
Analyse $C_{15}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 59,17 H 3,97
Tr. : 58,95 58,70 3,98 3,93

Les fractions de tête de la chromatographie abandonnent par concentration quelques cristaux rouge-brun fondant vers 205°. Il pourrait s'agir d'une benzo-dithio-coumarine, mais ce produit étant obtenu en quantité trop faible n'a pu être étudié.

XII. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-2' MÉTHYL-5' PHÉNYL)-1 PHÉNYL-2 PROPANONE-1.

Cette méthoxy cétone est préparée par action du chlorure de phénylacétyle sur le méthyl-1 méthoxy-4 benzène en présence de chlorure d'aluminium (29) puis méthylation de la méthoxy-cétone obtenue à l'aide d'éthylate de sodium et d'iodure de méthyle. Elle se présente sous forme d'une huile légèrement jaune bouillant à 174° sous 1 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Méthyl-6 phényl-3 dithio-coumarine et (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Ces deux composés ont été obtenus en traitant la méthoxy-cétone précédente par le soufre et le pentasulfure de phosphore.



Ces deux produits sont séparés par chromatographie. La dithio-coumarine, moins adsorbée, cristallise dans les fractions de tête. Elle se présente après cristallisation dans le cyclohexane sous la forme de cristaux bruns fondant à 120°.

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_2$: Calc. % : C 71,60 H 4,51 S 23,89
Tr. : 72,12 72,06 4,51 4,63 24,02 24,38

Les fractions de queue de la chromatographie laissent cristalliser par concentration des aiguilles jaune-orange de (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. Après cristallisation dans l'alcool on obtient des cristaux fondant à 115°.

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}_3$: Calc. % : C 61,78 H 4,27 S 29,11
Tr. : 61,47 61,85 4,31 4,30 28,80 28,58

XIII. — SULFURATION DE LA (DIMÉTHOXY-2',5' PHÉNYL)-1 PHÉNYL-2 PROPANONE-1.

Cette cétone a été préparée par action du chlorure de phénylacétyle sur le diméthoxy-1,4 benzène (18) en présence du chlorure d'aluminium ($F = 49^\circ$) puis méthylation de la cétone obtenue à l'aide d'amidure de sodium et d'iodure de méthyle. C'est une huile incolore bouillant entre 181 et 183° sous 1 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Semi-carbazone. — Après cristallisation dans l'alcool la semi-carbazone de la (diméthoxy-2',5' phényl)-1 phényl-2 propanone-1 se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 151-152°.

Analyse $C_{18}H_{21}O_3$: Calc. % : C 66,03 H 6,47 N 12,84
Tr. : 66,27 66,01 6,89 6,60 12,58 12,76

Par sulfuration la (diméthoxy-2',5' phényl)-1 phényl-2 propanone-1 ne fournit ni la dithio-coumarine ni la dithiole-thione que l'on pouvait attendre. Nous avons obtenu par contre un produit de formule brute $C_{18}H_{10}OS_8$ qui a été isolé dans les produits de queue de la chromatographie. Après cristallisation dans le cyclohexane il se présente sous forme de fines aiguilles rouge-vif fondant à 191°.

Analyse $C_{18}H_{10}OS_8$: Calc. % : C 61,12 H 3,21 S 30,59
Tr. : 61,27 61,39 2,99 3,25 30,56 30,47

L'étude de ce composé n'a pas été poursuivie.

XIV. — SULFURATION DE LA (MÉTHOXY-2' MÉTHYL-4' PHÉNYL)-1 PHÉNYL-2 PROPANONE-1.

Par transposition de Fries du phénylacétate de métacrésyle on obtient l'hydroxy-2 méthyl-4 phénylacétyl benzène ($Eb_2 = 180^\circ$). Ce composé, par méthylation à l'aide d'éthylate de sodium et d'iodure de méthyle fournit la (méthoxy-2' méthyl-4' phényl)-1 phényl-2 propanone-1 bouillant à 172° sous 1 à 2 $\frac{m}{m}$.

La sulfuration de cette cétone, méthoxylée fournit en faible quantité un corps de formule brute $C_{18}H_{10}S_8$, peu soluble dans l'alcool et le cyclohexane. Après cristallisation dans le benzène il se présente sous la forme de cristaux bruns fondant à 240-241°.

Analyse $C_{18}H_{10}S_8$: Calc. % : C 64,39 H 3,38 S 32,23
Tr. : 63,41 63,30 3,29 3,49 31,78

Nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce corps.

QUATRIEME PARTIE

SULFURATION D'ALDÉHYDES β -CÉTONIQUES

GÉNÉRALITÉS.

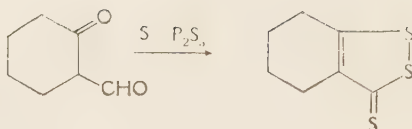
L'action conjuguée du soufre et du pentasulfure de phosphore sur les aldéhydes β -cétoniques permet d'obtenir des dithiole-1,2 thiones-3:

Réaction IV-a.

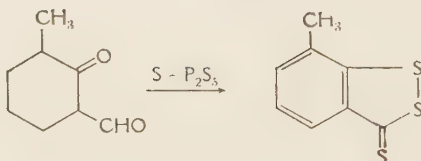


En utilisant le biphényle comme solvant, nous avons, en général, obtenu un rendement compris entre 10 et 40 %. Nous avons appliqué cette méthode à des aldéhydes-cétones aliphatiques, aromatiques ainsi qu'à des formyl-cyclanones. Pour ces derniers composés, la formation du cycle dithiolique s'accompagne souvent d'une déshydrogénation du noyau voisin, quand celui-ci est hexagonal. Dans le cas de la formyl-2 cyclohexanone, cette aromatisation ne se produit pas (Réaction IV-b), mais elle a été observée dans d'autres cas : formyl-2 méthyl-6 cyclohexanone (Réaction IV-c), formyl-2 isopropyl-6 méthyl-3 cyclohexanone, formyl-2 tétralone-1, formyl-1 tétralone-2.

Réaction IV-b.



Réaction IV-c



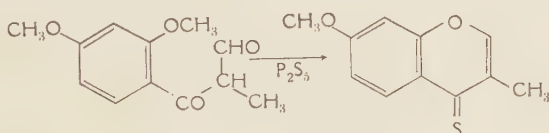
Les résultats de ces sulfurations ont été résumés dans le tableau ci-après.

Cétone sulfurée	Dithiole-thione formée
I $\text{CH}_3\text{-CO-CH} \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 F. = 95°. (Rdt = 17 %).
II $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-CH} \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Méthyl-4 éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. F. = 29°. (Rdt = 33 %).
III (4) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{-CHO}$	(Méthyl-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. F. = 119-120°.
IV $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH} \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(Diméthyl-2',4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. F. = 59°. (Rdt = 18 %).
V $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH} \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(Diméthyl-2',5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. F. = 73°. (Rdt = 37 %).

Cétone sulfurée	Dithiole-thione formée
(3) CH_3 VI $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}$ CHO (4) CH_3O CH_3	(Méthoxy-4' méthyl-3' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. F. = 120°. (Rdt = 13 %).
VII Formyl-2 cyclohexanone	Tétrahydro-4, 5, 6, 7 benzodithiole-1,2 thione-3. F. = 102°. (Rdt = 5 %).
VIII Formyl-2 méthyl-6 cyclohexanone	Méthyl-7 benzodithiole-1,2 thione-3. F. = 107°. (Rdt = 44 %).
IX Formyl-menthone	Isopropyl-7 méthyl-4 benzodithiole-1,2 thione-3. F. = 74°. (Rdt = 8 %).
X Formyl-2 tétralone-1	Naphto [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3. F. = 171°. (Rdt = 13 %).
XI Formyl-1 tétralone-2	Naphto [2,1-c] dithiole-2,3 thione-1. F. = 149°. (Rdt = 8 %).
XII Formyl-camphre (d-g)	Triméthyl-1,10,10 dithia-3,4 tricyclo [5,2,1,0 ^{2,6}] décène-2 (6) thione-5 d-g. F. = 169-170°.

Les formyl-cétones aromatiques qui possèdent un groupe méthoxyle (ou méthylthio) en ortho de la chaîne latérale cétonique fournissent aussi, dans la plupart des cas, une dithiole-thione. Mais à côté de ce type de composé, il se fait aussi en général une thio-coumarine ou une thio-chromone. Les thio-chromones sont les produits initiaux de la sulfuration, mais peuvent se transposer en thio-coumarines. En utilisant comme agent de sulfuration le pentasulfure de phosphore seul, on obtient surtout des thio-chromones comme dans l'exemple suivant :

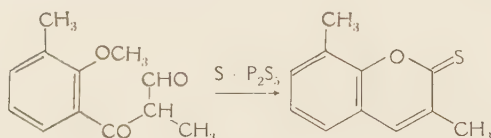
Réaction IV-d.



Par contre, la formation de thio-coumarines domine si l'on utilise un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore. Nous montrons par ailleurs (cinquième partie, par. XIIA) que les thio-chromones

peuvent se transposer en thio-coumarines par chauffage avec un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore. Cette migration est analogue à la réaction de Willgerodt. Voici un exemple de sulfuration :

Réaction IV-e.

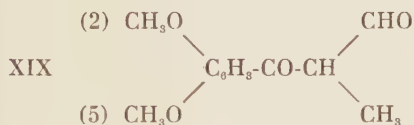
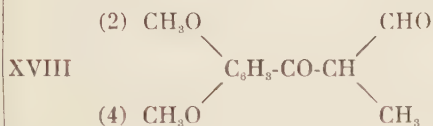
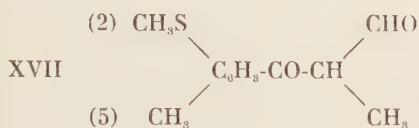


Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau ci-après. Les lettres (A) et (B) indiquent la méthode de sulfuration :

(A) Mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphenyle.

(B) Pentasulfure de phosphore, dans la tétraline.

Cétone sulfurée		Produits de sulfuration	
XIII	(2) $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH} \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	(A)	(Méthoxy-2' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. F. = 119°. (Rdt = 21 %).
		(B)	a) Dithiole-thione précédente. (Rdt = 3 %). b) Méthyl-3 thio-4-chromone. F. = 108°.
XIV	(2) $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-\text{CH} \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	(A)	Diméthyl-3,8 thio-2-coumarine. F. = 114°. (Rdt = 6 %).
	(3) CH_3		
XV	(2) $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-\text{CH} \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	(A)	(Méthoxy-2' méthyl-4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. F. = 89°. (Rdt = 14 %).
	(4) CH_3	(B)	Aucun produit isolé.
XVI	(2) $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-\text{CH} \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	(B)	a) (Méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. F. = 107° (Rdt = 3 %).
	(5) CH_3		b) Diméthyl-3,6 thio-4-chromone. F. = 129°.



- (A) a) (Méthylthio-2' méthyl-5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.
F. = 92°. (Rdt = 32 %).
b) Diméthyl-3,6 dithio-coumarine.
F. = 154°.

- (B) a) Dithiole-thione précédente.
F. = 92° (traces).
b) Diméthyl-3,6 dithio-coumarine.
F. = 154°.
c) Diméthyl-3,6 dithio-chromone.
F. = 127°.

- (A) (Diméthoxy-2',4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.
F. = 110°. (Rdt = 8 %).

- (B) a) Dithiole-thione précédente.
F. = 110° (traces).
b) Méthoxy-7 méthyl-3 thio-4-chromone. F. = 134°.

- (A) a) (Diméthoxy-2',5' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.
F. = 93°. (Rdt = 15 %).

- b) Méthoxy-6 méthyl-3 thio-4-chromone. F. = 121°.
(B) Méthoxy-6 méthyl-3 thio-4-chromone.

I. — SULFURATION DU MÉTHYL-2 OXO-3 BUTANAL.

Ce composé est préparé par action du formiate d'éthyle sur la butanone, en présence de sodium, dans l'éther anhydre.

Cette réaction fut assez longtemps controversée. Les premiers auteurs indiquent avoir effectivement obtenu le méthyl-2 oxo-3 butanal (5, 27) puis Bénary indique qu'il obtient en même temps l'oxo-3 pentanal (36). Des travaux plus récents signalent seulement la formation de méthyl-2 oxo-3 butanal (57).

Le méthyl-2 oxo-3 butanal bout à 145-147° sous pression normale et fond à 73°.

Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3. — Le méthyl-2 oxo-3 butanal traité par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphenyle à 200° pendant une heure fournit avec un rendement de 17 % la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction IV-a. $R = R' = CH_3$).

Cette dithiole-thione se présente sous la forme de cristaux orange fondant à 95° après cristallisation dans l'alcool. On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de la sulfuration de la méthyl-3 butanone-2. Dans la chromatographie nous n'avons pas pu isoler d'éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

II. — SULFURATION DU MÉTHYL-2 OXO-3 PENTANAL.

Ce composé est préparé par action du formiate d'éthyle en présence de sodium et d'éther sur la pentanone-3. Il bout à 160° sous pression normale et fond à 40°. Le même produit avait été obtenu en employant l'éthylate de sodium comme agent de condensation (5, 6).

Méthyl-4 éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. — La sulfuration du méthyl-2 oxo-3 pentanal réalisée dans les conditions habituelles donne avec un rendement de 33 % la méthyl-4 éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. Elle se présente sous la forme de cristaux jaune-brun fondant à 29°.

(Réaction IV-a : $R = CH_3$; $R' = C_2H_5$).

Cette dithiole-thione a été identifiée avec des échantillons provenant de l'action du pentasulfure de phosphore sur le propionylpropionate de méthyle (première partie) et de l'action du mélange soufre-pentasulfure de phosphore sur la méthyl-2 pentanone-3 (deuxième partie).

III. — SULFURATION DU (MÉTHYL-4' PHÉNYL)-3 OXO-3 PROPANAL.

Cette cétone aldéhydique est préparée par action du formiate d'éthyle sur la paraméthylacétophénone en présence de sodium dans l'éther anhydre. Le dérivé sodé est essoré puis neutralisé par de l'acide chlorhydrique dilué en présence de glace. Nous n'avons pu distiller la cétone formylée qui est très fragile. Cette fragilité avait déjà été signalée par Claisen (6). Nous avons sulfuré le produit brut obtenu en chassant l'éther sous vide.

(Méthyl-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — La sulfuration du (méthyl-4' phényl)-3 oxo-3 propanal par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore fournit la paraméthylphényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction IV-a : $R = H$; $R' = (4) CH_3-C_6H_4-$).

Nous avons déjà obtenu cette dithiole-thione par sulfuration de la (méthyl-4' phényl)-1 propanone-1. Après chromatographie et cristallisation dans l'alcool, les cristaux obtenus fondent à 119-120°.

IV. — SULFURATION DU MÉTHYL-2 (DIMÉTHYL-2',4' PHÉNYL)-3 OXO-3 PROPANAL.

Cette cétone aldéhydique est obtenue avec un rendement de 60 % par action du formiate d'éthyle sur la (diméthyl-2',4' phényl)-1 propanone-1 en présence de sodium, dans l'éther anhydre. Elle se présente, après cristallisation, dans l'éther, sous forme de cristaux blancs fondant à 107-108°. Au bout de quelques jours, des cristaux abandonnés purs sont noyés dans une huile visqueuse jaune clair. Ce phénomène est probablement dû à une énoisation partielle.

(Diméthyl-2',4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — La sulfuration du méthyl-2 (diméthyl-2',4' phényl)-3 oxo-3 propanal, réalisée par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphenyle, fournit avec un rendement de 18 % la méthyl-4 (diméthyl-2',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction IV-a : $R = CH_3$ $R' = (2,4) (CH_3)_2C_6H_3-$).

Après cristallisation dans l'alcool elle se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 59°. Elle a été identifiée avec un échantillon provenant de la sulfuration de la méthyl-2 (diméthyl-2',4' phényl)-1 propanone-1 (deuxième partie).

V. — SULFURATION DU (DIMÉTHYL-2',5' PHÉNYL)-3 MÉTHYL-2 OXO-3 PROPANAL.

Ce céto-aldéhyde est préparé par action du formiate d'éthyle sur la (diméthyl-2',5' phényl)-1 propanone-1 en présence de sodium, dans l'éther. La réaction donne un rendement de 63 %. Après deux cristallisations dans l'alcool, le (diméthyl-2',5' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 122-123°. Ces cristaux sont assez peu solubles dans l'éther. Comme dans le cas précédent les cristaux se transforment partiellement en huile au bout de quelque temps.

(Diméthyl-2',5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Ce composé est obtenu avec un rendement de 37 % quand on fait agir un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore sur le céto-aldéhyde précédent. (Réaction IVa- $R = CH_3$ $R' = (2,5) (CH_3)_2C_6H_3-$). La dithiole-thione formée se présente sous la forme de cristaux jaunes fondant à 73°.

On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de la sulfuration de la (diméthyl-2',5' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1. (Deuxième partie).

VI. — SULFURATION DU (MÉTHOXY-4' MÉTHYL-3' PHÉNYL)-3 MÉTHYL-2 OXO-3 PROPANAL.

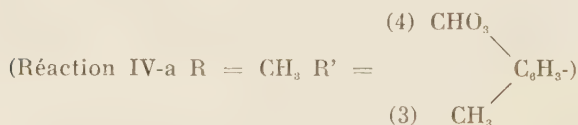
La transposition de Fries (en présence de chlorure d'aluminium à 130°) du propionate d'o-crésyle, fournit deux composés (35) :

(a) (Hydroxy-2' méthyl-3' phényl)-1 propanone-1 (Rdt 35 %).
Eb₁₅ = 127-129°.

(b) (Hydroxy-4' méthyl-3' phényl)-1 propanone-1 (Rdt 65 %).
Eb₁₈ = 185-190°.

Ce dernier composé (b) cristallisé dans l'éther, fond à 83°. On en fait le dérivé sodé, qui par action du sulfate de méthyle, fournit le produit méthoxylé correspondant. On obtient ainsi la (méthoxy-4' méthyl-3' phényl)-1 propanone-1 : Eb₁₄ = 146°. F. = 41°. Cette cétone est formylée par action du formiate d'éthyle, en présence de sodium dans l'éther. L'amorçage de la réaction est lent. En fin d'opération, le dérivé sodé est essoré, puis acidifié. On obtient ainsi le (méthoxy-4' méthyl-3' phényl)-2 oxo-3 propanal. Après trois cristallisations dans le benzène, il se présente sous la forme d'un solide fondant à 116°. Le rendement de la formylation est de 52 %.

(Méthoxy-4' méthyl-3' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Le céto-aldéhyde précédent, soumis à l'action d'un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphenyle à 200°, fournit avec un rendement de 13 %, la (méthoxy-4' méthyl-3' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.



Ce composé, après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool, se présente sous la forme de cristaux rouge-corail fondant à 120°. Il avait été déjà obtenu par sulfuration de la (méthoxy-4' méthyl-3' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1 (deuxième partie).

VII. — SULFURATION DE LA FORMYL-2 CYCLOHEXANONE.

La formyl-2 cyclohexanone est obtenu par action du formiate d'éthyle sur la cyclohexanone en présence de sodium, dans l'éther anhydre (16). Elle bout à 98-100° sous 55 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$.

Sulfuration par le pentasulfure de phosphore. — La formyl-2 cyclohexanone, chauffée avec du pentasulfure de phosphore dans la téraline fournit, avec un faible rendement (0,4 %) la tétrahydro-4,5,6,7 benzo-dithiole-1,2 thione-3 fondant à 102°.

On n'observe aucune dépression de point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon de tétrahydro-benzo-dithiole-thione provenant de l'action du pentasulfure de phosphore sur le cyclohexanone-carboxylate d'éthyle. Par contre il y a une très nette dépression du point de fusion du mélange avec un échantillon de benzo-dithiole-1,2 thione-3.

Sulfuration par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore. — Le biphenyle est employé comme solvant. Dans ces conditions on obtient encore la tétrahydro-4,5,6,7 benzo-dithiole-1,2 thione-3, mais avec un rendement de 4 %. Pour l'obtention de cette dithiole-thione il est préférable d'utiliser l'action du pentasulfure de phosphore sur le cyclohexanone-carboxylate d'éthyle, qui rappelons-le donne un rendement de sulfuration de 14 %.

VIII. — SULFURATION DE LA FORMYL-2 MÉTHYL-6 CYCLOHEXANONE.

Ce composé a été préparé par action du formiate d'éthyle sur la méthyl-2 cyclohexanone, dans l'éther anhydre en présence de sodium. Le rendement est de 52 % (26 bis). Ce composé bout à 86-88° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Sulfuration par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore. — Cette réaction faite dans le biphenyle à 200° fournit, avec un rendement de 44 %, la méthyl-7 benzo-dithiole-1,2 thione-3.

Ce composé est isolé par l'intermédiaire de son complexe mercurique. Après cristallisation dans le benzène puis l'alcool il se présente sous forme de cristaux jaune-orange fondant à 107-108°.

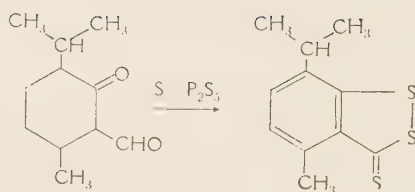
<i>Analyse</i>	$\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_3$	: Calc. % :	C 48,45		H 3,05
	Tr.	:	48,60	48,70	3,24 3,23

IX. — SULFURATION DE LA FORMYL-2 ISOPROPYL-6 MÉTHYL-3 CYCLOHEXANONE (FORMYL MENTHONE).

La formyl-2 menthone est préparée par action du formiate d'éthyle sur la menthone en présence de sodium dans l'éther (9).

La formyl menthone distille à 118-121° sous 3 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et se présente sous forme d'une huile incolore.

Sulfuration par le soufre et le pentasulfure de phosphore. — Traitée à 200-220° par le soufre et le pentasulfure de phosphore dans le biphenyle pendant 1 heure la formyl-menthone fournit, avec un rendement de 8 %, l'isopropyl-7 méthyl-4 benzo-dithiole-1,2 thione-3.



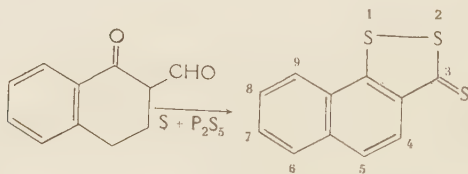
Après chromatographie sur alumine et recristallisation dans l'alcool on obtient des plaquettes rouge-orange fondant à 74° . Ces cristaux sont très solubles dans les solvants organiques et même dans l'éther de pétrole.

Analyse $C_{11}H_{12}S_3$: Calc. % : C 54,95 H 5,03
 Tr. : 54,61 54,79 5,15 5,19

X. — SULFURATION DE LA FORMYL-2 TÉTRALONE-1.

La tétralone-1, préparée selon Vogel (100) a été formylée par action du formiate d'éthyle dans l'éther en présence de sodium (45). Le dérivé sodé jaune qui se forme est essoré avant neutralisation. La formyl-2 tétralone-1 bout à 120° sous 2 mm . Elle se présente sous forme d'une huile légèrement jaune qui s'altère en vieillissant.

Sulfuration par le soufre et le pentasulfure de phosphore. — A 200° dans le biphenyle la formyl-2 tétralone-1 fournit avec un rendement de 13 % la naphtho [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3.



La réaction s'est donc accompagnée d'une déshydrogénation. Cette dithiole-thione avait déjà été obtenue par Lozac'h et Mollier qui ont fait agir le soufre sur le méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène (89). Après recristallisation dans le benzène elle se présente sous forme de cristaux jaune-orange fondant à 171° . On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de la sulfuration du méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène.

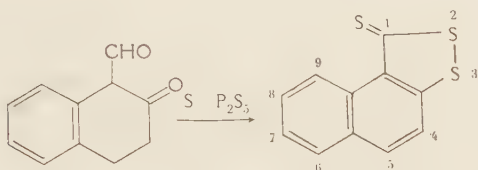
XI. — SULFURATION DE LA FORMYL-1 TÉTRALONE-2.

La tétralone-2 est obtenue en hydrogénant par le sodium et l'alcool le méthoxy-2 naphthalène. Le méthoxy-2 dihydro-3,4 naphthalène est hydrolysé en milieu acide en donnant la tétralone-2 (60) avec un rendement de 37 %. Cette cétone distille entre 129 et 130° sous 12 $\frac{m}{m}$.

La formyl-1 tétralone-2 est obtenue par action du formiate d'éthyle sur la tétralone-2 la condensation étant effectuée dans l'éther anhydre en présence de sodium.

La réaction s'effectue avec un rendement de 40 %. Le dérivé sodé jaune qui se forme est essoré avant neutralisation. La formyl-1 tétralone-2 obtenue bout entre 135 et 140° sous 2-3 $\frac{m}{m}$. Elle se présente sous forme d'une huile légèrement jaune s'altérant rapidement à la lumière.

Sulfuration par le soufre et le pentasulfure de phosphore. — Dans les conditions habituelles la formyl-1 tétralone-2 fournit, avec un rendement de 8 %, la naphto [2,1-c] dithiole-2,3 thione-1.



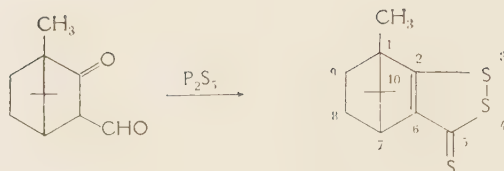
Cette dithiole-thione se présente sous la forme de cristaux rouges fondant à 149° après cristallisation dans le benzène et le cyclohexane. La sulfuration comme dans le cas précédent est donc accompagnée de la déshydrogénation du cycle.

Cette dithiole-thione avait déjà été obtenue par action du soufre sur le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène (89). On ne note aucune dépression du point de fusion quand on mélange des échantillons provenant de ces deux préparations.

XII. — SULFURATION DU FORMYL-CAMPBRE.

Ce composé est préparé par condensation du formiate d'éthyle sur le camphre racémique en présence de sodium, dans l'éther anhydre (99). Il fond à 80°. Le rendement est de 30 %.

Triméthyl-1,10-10 dithia-3,4-tricyclo [5,2,1,0^{2,6}] decène-2 (6) thione-5 (d-1). — Ce composé est obtenu en traitant le formyl camphre par le pentasulfure de phosphore dans la tétraline à l'ébullition.



Après chromatographie et cristallisation dans l'alcool les cristaux jaunes obtenus fondent à 169-170°.

Analyse $C_{11}H_{10}S_3$: Calc. % : C 54,50 H 5,82
Tr. : 54,68 54,85 6,08 6,12

XIII. — SULFURATION DU (MÉTHOXY-2' PHÉNYL)-3 MÉTHYL-2 OXO-3 PROPANAL.

La transposition de Fries, en présence de chlorure d'aluminium à 120°, du propionate de phényle, fournit deux composés (48) :

(a) o-hydroxypropiophénone (Rdt 32 %). $E_b = 110-115^\circ$.

(b) p-hydroxypropiophénone (Rdt 48 %). $E_b = 135-150^\circ$, fondant à 147° après cristallisation dans le méthanol.

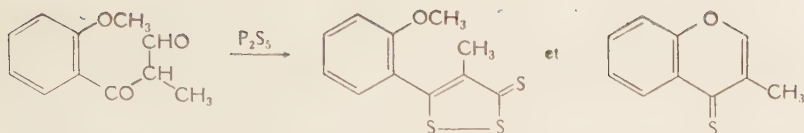
Le premier de ces composés est sodé, puis on fait agir le sulfate de méthyle sur ce dérivé sodé (44). On obtient l'o-méthoxypropio-phénone bouillant à 128° sous 16 mm. Cette cétone, condensée sur le formiate d'éthyle en présence de sodium dans l'éther, fournit, avec un rendement de 67 %, le (méthoxy-2' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal, bouillant à 144-146° sous 2 mm. Après cristallisation dans l'éther, ce composé se présente sous la forme d'aiguilles jaune très clair, fondant à 78-79°.

(A) *Action d'un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore.* — La sulfuration dans le biphényle, du (méthoxy-2' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal, fournit, avec un rendement de 21 %, la (méthoxy-2' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

(Réaction IV-a : $R = CH_3$ $R' = (2) CH_3O-C_6H_5$).

Ce composé, après cristallisation dans l'alcool, se présente sous la forme de cristaux, jaune-orange, fondant à 119°. On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de la sulfuration de l'orthométhoxyisobutyrophénone (troisième partie).

(B) *Action du pentasulfure de phosphore dans la tétraline.* — A partir du même céto-aldéhyde, on obtient, avec un faible rendement, la dithiole-thione précédente, accompagnée de méthyl-3 thio-4 chromone :



Ces deux produits sont isolées par chromatographie. Les fractions de tête de la chromatographie laissent déposer quelques cristaux de méthyl-3 thio-4 chromone. Après cristallisation dans l'alcool, ce produit se présente sous la forme d'aiguilles rouge-vif fondant à 108°5. Les solutions alcooliques de méthyl-3 thio-4 chromone sont presque incolores tandis que les solutions benzéniques sont violacées. Il n'y a pas d'abaissement de point de fusion quand on mélange un échantillon de ce produit avec de la méthyl-3 thio-4 chromone provenant de l'action du pentasulfure de phosphore sur la méthyl-3 chromone (cinquième partie).

La dithiole-thione (F. = 119°) est isolée, avec un rendement de 3 %, dans les fractions de queue de l'élution chromatographique :

XIV. — SULFURATION DU (MÉTHOXY-2' MÉTHYL-3' PHÉNYL)-3 MÉTHYL-2 OXO-3 PROPANAL.

La transposition de Fries du propionate d'orthocrésyle est décrite dans un paragraphe antérieur (Par. VI). L'hydroxy-2' méthyl-3' phényl)-1 propanone-2 obtenue est sodée, puis on fait agir le sulfate de méthyle sur le dérivé sodé. On obtient ainsi la (méthoxy-2' méthyl-3' phényl)-1 propanone-1 bouillant à 120-121° sous 14 $\frac{m}{m}$.

Cette cétone, traitée par le formiate d'éthyle, en présence de sodium dans l'éther, donne, un rendement de 26 %, le (méthoxy-2' méthyl-3' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal, huile visqueuse bouillant à 155-157° sous 3 $\frac{m}{m}$.

Diméthyl-3,8 thio-2-coumarine. — Ce composé est obtenu en chauffant à 200° le céto-aldéhyde précédent avec un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphenyle (Réaction IV-c). Après chromatographie et cristallisation dans l'alcool, la diméthyl-3,8 thio-2-coumarine se présente sous la forme de longues aiguilles jaunes fondant à 113-114°.

<i>Analyse</i> C ₁₁ H ₁₀ OS :	Calc. % :	C 69,44	H 5,30
Tr.	:	69,04 68,89	5,37 5,30

XV. — SULFURATION DU (MÉTHOXY-2' MÉTHYL-4' PHÉNYL)-3 MÉTHYL-2 OXO-3 PROPANAL.

La transposition de Fries, en présence de chlorure d'aluminium à 120°, du propionate de meta-crésyle, fournit deux composés (49) :

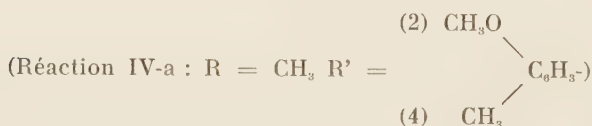
(a) (Hydroxy-2' méthyl-4' phényl)-1 propanone-1 (Rdt = 85 %). Eb = 101-102°. Après cristallisation dans l'alcool F. = 43-44°.

(b) (Hydroxy-4' méthyl-2' phényl)-1 propanone-1 (Rdt = 6 %). F. = 127° après cristallisation dans l'éther et le méthanol.

On fait agir le sulfate de méthyle sur le dérivé sodé de l'(hydroxy-2' méthyl-4' phényl)-1 propanone-1. L'éther méthylque formé, qui bout à 144-146° sous 16 $\frac{m}{m}$ est condensé sur le formiate d'éthyle en présence de sodium, dans l'éther.

La réaction est assez longue à amorcer. Le dérivé sodé est essoré. Après neutralisation, par distillation on obtient d'abord une fraction bouillant à 102-103° sous 4 $\frac{m}{m}$. Cette fraction cristallisée est constituée par de l'(hydroxy-2' méthyl-4' phényl)-1 propanone-1. Ensuite on obtient avec un rendement de 31 % la cétone formylée cherchée. C'est une huile visqueuse bouillant à 148-150° sous 2 $\frac{m}{m}$.

Méthyl-4 (méthoxy-2' méthyl-4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. — La sulfuration du céto-aldéhyde méthoxylé précédent effectuée par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphenyle, fournit, avec un rendement de 14 % la (méthoxy-2' méthyl-4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.



Cette dithiole-thione se présente après cristallisation dans l'alcool, sous forme de cristaux orangés fondant à 89°. Elle a été identifiée avec un échantillon provenant de la sulfuration de la méthyl-2 (méthoxy-2' méthyl-4' phényl)-1 propanone-1. (Troisième partie, paragraphe V).

Malgré une chromatographie nous n'avons pu déceler la présence de diméthyl-3,7 thio-4 chromone.

Une sulfuration effectuée par le pentasulfure de phosphore seul dans la tétraline n'a fourni aucun produit défini.

XVI. — SULFURATION DU (MÉTHOXY-2' MÉTHYL-5' PHÉNYL)-3 MÉTHYL-2 OXO-3 PROPANAL.

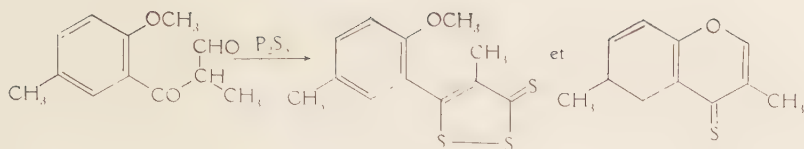
La transposition de Fries, en présence de chlorure d'aluminium à 120°, du propionate de para-crésyle, donne, avec un rendement de 90 %, l'(hydroxy-2' méthyl-5' phényl)-1 propanone-1, bouillant à 129-130° sous 16 $\frac{m}{m}$ (25 bis). Le dérivé sodé de cette hydroxycétone est traité par le sulfate de méthyle, ce qui fournit la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-1 propanone-1 bouillant à 144-146° sous 17 $\frac{m}{m}$.

Cette méthoxy cétone est ensuite traitée par le formiate d'éthyle dans l'éther en présence de sodium en poudre. La cétone formylée cherchée bout à 154-156° sous 2 $\frac{m}{m}$. Le rendement qui est de 35 % est abaissé par suite de la déméthylation partielle de la méthoxy cétone de départ.

Action du pentasulfure de phosphore dans la tétraline. — Il se fait deux produits :

(a) la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione. F. = 106-107°.

(b) la diméthyl-3,6 thio-4 chromone. F. = 129-130°.



Ces deux produits sont séparés par chromatographie. Les fractions de tête de l'éluat, concentrées, laissent déposer des aiguilles rouge vif de diméthyl-3,6 thio-4 chromone fondant après cristallisation dans l'alcool à 129-130°. Cette thio-chromone a été identifiée avec un échantillon de diméthyl-3,6 thio-4 chromone provenant de l'action du pentasulfure sur la diméthyl-3,6 chromone.

Analyse C₁₁H₁₀OS : Calc. % : C 69,44 H 5,30 S 16,85
Tr. : 69,56 69,47 5,28 5,41 16,75 16,96

Les thio-4 chromones se décomposent partiellement par exposition à la lumière. Les solutions alcooliques et benzénique de diméthyl-3,6 thio-4 chromone sont violacées.

Les fractions de queue de l'état fournissent avec un rendement de 3 % des cristaux jaune-orange de méthyl-4 (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3, fondant à 106-107° après cristallisation dans l'alcool ; on n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de la sulfuration de la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-1 méthyl-2 propa-none-1 (troisième partie).

XVII. — SULFURATION DU MÉTHYL-2 (MÉTHYLTHIO-2' MÉTHYL-5' PHÉNYL)-3 OXO-3 PROPANAL.

On fait agir le chlorure de propionyle sur le méthyl-4 méthylthio-benzène, en présence de chlorure d'aluminium, dans le sulfure de carbone (38). On obtient ainsi, avec un rendement de 60 %, la (méthyl-5' méthylthio-2' phényl)-1 propanone-1 bouillant entre 130 et 135° sous 2 mm.

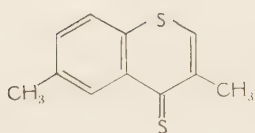
Cette cétone est formylée de la manière suivante : A 14 g de cétone dilués dans 150 cm³ de formiate d'éthyle on ajoute 9 g de sodium en poudre. Le mélange est abandonné à la température de la pièce pendant 48 heures puis est chauffé sous reflux pendant 4 heures. Après acidification par l'acide chlorhydrique en présence de glace et extraction à l'éther on obtient par distillation 11 g de méthyl-2 (méthylthio-2' méthyl-5' phényl)-3 oxo-3 propanal. Il se présente sous forme d'une huile visqueuse légèrement jaune bouillant à 160-164° sous 2 mm. Elle colore en violet le chlorure ferrique en solution alcoolique.

Sulfuration par le pentasulfure de phosphore. — Cette réaction, effectuée dans la tétraline, nous a donné les trois composés suivants, avec des rendements respectifs de 1 % environ.

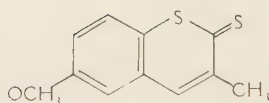
(a) Diméthyl-3,6 dithio-chromone.

(b) Diméthyl-3,6 dithio-coumarine.

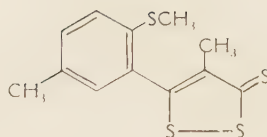
(c) Méthyl-4 (méthyl-5' méthylthio-2' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.



(a)



(b)



(c)

Ces trois produits sont séparés par chromatographie sur alumine. Les fractions de tête fournissent des cristaux jaune verdâtre de diméthyl-3,6 dithio-chromone fondant à 127°. Le produit a été identifié par son point de fusion en mélange et par son spectre d'absorption infra-rouge avec un échantillon de dithio-chromone préparée par synthèse acrylique. (Par. XII cinquième partie).

Les fractions médianes de la chromatographie fournissent par concentration des cristaux jaune-orange de diméthyl-3,6 dithio-coumarine fondant à 154-155°. Ce corps a été préparé par ailleurs dans la troisième partie (par. VI, VII, X) et dans la cinquième partie (par. XII-A).

Les fractions de queue de la chromatographie, concentrées, laissent déposer des cristaux jaune-orange de méthyl-4 (méthylthio-2' méthyl-5' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 92° après cristallisation dans l'alcool.

Analyse $C_{12}H_{12}S_4$: Calc. % : C 50,67 H 4,25 S 45,10
Tr. : 50,88 50,96 4,38 4,35 45,66 45,48

Sulfuration par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphenyle. — Le méthyl-2 (méthyl-5' méthylthio-2' phényl)-3 oxo-3 propanal fournit à la fois la diméthyl-3,6 dithio-coumarine et la méthyl-4 (méthyl-5' méthylthio-2' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 qui sont séparées par chromatographie sur alumine.

Le rendement en dithiole-thione est de 32 %. La sulfuration de la méthyl-2 (méthylthio-2' méthyl-5' phényl)-1 propanone-1 ne nous avait pas permis d'obtenir cette dithiole-thione.

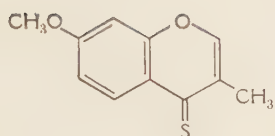
XVIII. — SULFURATION DU MÉTHYL-2 (DIMÉTHOXY-2',4' PHÉNYL)-3 OXO-3 PROPANAL.

Le (diméthoxy-2',4' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal est préparé par action du formiate d'éthyle sur la (diméthoxy-2',4' phényl)-1 propanone-1 en présence de sodium en poudre dans l'éther. Le dérivé sodé est essoré avant traitement par l'acide chlorhydrique. Par distillation on obtient, avec un rendement de 48 %, le (diméthoxy-2',4' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal qui bout entre 160 et 170° sous 2-3 mm.

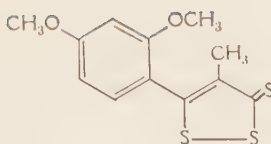
Sulfuration par le pentasulfure de phosphore. — La tétraline est utilisée comme solvant. Dans ces conditions, le (diméthoxy-2',4' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal fournit simultanément, avec un faible rendement, les deux produits suivants :

(a) Méthoxy-7 méthyl-3 thio-4-chromone.

(b) (Diméthoxy-2',4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.



(a)



(b)

Les deux produits sont séparés par chromatographie. La méthoxy-7 méthyl-3 thio-4 chromone est isolée dans les fractions de tête de la chromatographie. Elle se présente sous forme de cristaux rouge-clair donnant des solutions faiblement colorées. Après cristallisation dans l'alcool ce produit fond à 134-135°.

Analyse $C_{11}H_{10}O_2S$: Calc. % : C 63,72 H 4,89
Tr. : 63,72 64,00 5,23 5,33

La (diméthoxy-2',4' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 obtenue avec un rendement de 1 % cristallise par concentration des fractions de queue de l'élué chromatographique. Après cristallisation dans l'alcool elle se présente sous forme de cristaux rouge-brun fondant à 110°. Elle avait déjà été préparée par sulfuration de la (diméthoxy-2',4' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1. (Troisième partie, par. VIII).

Sulfuration par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphenyle. — Dans ces conditions, le (diméthoxy-2',4' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal fournit seulement la dithiole-thione (b), avec un rendement de 10 %.

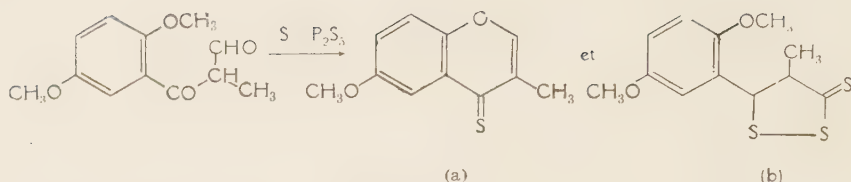
Ce mode de synthèse paraît le meilleur pour l'obtention de cette dithiole-thione. Le rendement dans la sulfuration de la cétone n'est que de 5 %. (Troisième partie, par. VIII). Il est d'autre part plus facile d'obtenir la dithiole-thione à l'état pur par sulfuration de la cétone formylée.

XIX. — SULFURATION DU (DIMÉTHOXY-2',5' PHÉNYL)-3 METHYL-2 OXO-3 PROPANAL.

Ce composé est préparé par action du formiate d'éthyle sur la (diméthoxy-2',5' phényl)-1 propanone-1 la condensation étant réalisée dans l'éther anhydre en présence de sodium. Il se présente sous forme d'une huile épaisse légèrement jaune bouillant à 165-167° sous 3 mm et cristallisant par refroidissement. Le rendement est de 72 %. Après deux cristallisations dans le benzène les cristaux fondent à 82-83°.

Sulfuration par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans le biphenyle. — On obtient simultanément deux produits :

- (a) Méthoxy-6 méthyl-3 thio-4 chromone.
- (b) (Diméthoxy-2',5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.



Ces produits sont séparés par chromatographie. La thio-chromone cristallise dans les fractions de tête. Après deux cristallisations dans l'alcool elle se présente sous forme de cristaux rouge-clair fondant à 125°. Le rendement est de 0,5 %.

Les dernières fractions de la chromatographie fournissent avec un rendement de 15 % la (diméthoxy-2',5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 qui, après cristallisation dans l'alcool se présente sous la forme de cristaux jaunes fondant à 93-94°. Cette dithiole-thione avait déjà été préparée par sulfuration de la (diméthoxy-2',5' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1. Comme nous l'avons déjà signalé dans la troisième partie (par. IX) la dithiole-thione préparée dans ces conditions se présentait sous forme de cristaux rouges fondant à 90°. Recristallisés ces cristaux rouges fournissent la forme jaune si la cristallisation est amorcée par un de ces cristaux.

Un essai de sulfuration par le pentasulfure de phosphore seul, dans la tétraline fournit la méthoxy-6 méthyl-3 thio-3 chromone avec un rendement de 1 %.

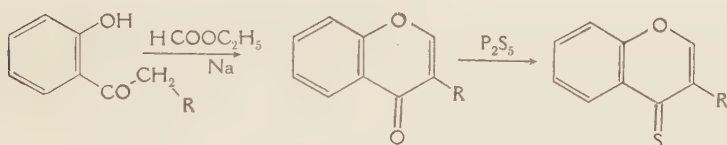
CINQUIEME PARTIE

SYNTHÈSE DE CHROMONES ET DE COUMARINES

Dans les troisième et quatrième parties, nous avons signalé, à de nombreuses reprises, la formation de thio-coumarines et de thio-chromones. Pour établir avec sûreté la nature de ces composés, il était utile de faire la synthèse de certains d'entre eux par d'autres voies.

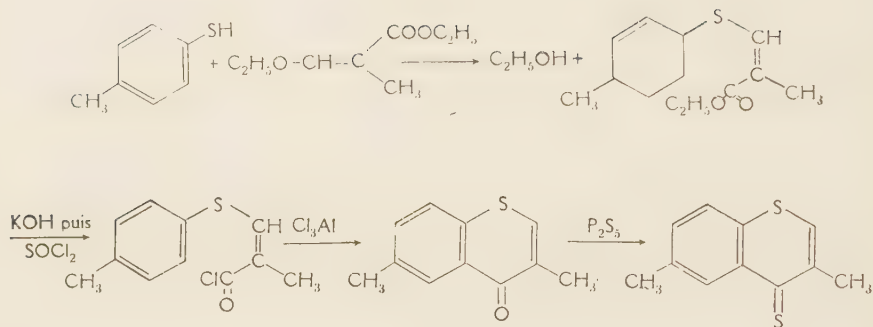
Les chromones furent préparées selon Mentzer et Meunier (62), par formylation d'ortho-hydroxy-acétophénonnes (ou propiophénonnes). Ces composés formylés se cyclisent très facilement en chromones qui, par action du pentasulfure de phosphore, fournissent des thio-4 chromones.

Réaction V-a.



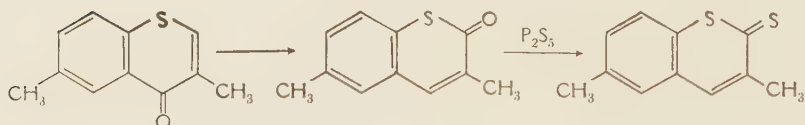
La méthyl-3 et la diméthyl-3,6 thio-1 chromone furent préparées selon la méthode de Croxall et Freimiller (82). Sur un thio-phénol, on condense, en présence de sulfure acide de potassium l'éthoxy-3 méthyl-2 acrylate d'éthyle. Par saponification on obtient un acide arylthio-3 méthyl-2 acrylique. Par action du chlorure de thionyle cet acide fournit un chlorure d'acide qui est cyclisé en présence de chlorure d'aluminium pour donner une thio-1 chromone. Ce dernier composé, traité par le pentasulfure de phosphore, fournit une dithio-chromone.

Réaction V-b.



Si l'on distille sous vide la diméthyl-3,6 thio-1 chromone elle se transpose partiellement en diméthyl-3,6 thio-1 coumarine. Ce phénomène d'isomérisation thermique avait déjà été remarqué à propos des dithiopyrones (65). La diméthyl-3,6 thio-1 coumarine et la diméthyl-3,6 thio-1 chromone sont séparées par chromatographie sur alumine. La diméthyl-3,6 thio-1 coumarine sulfurée par le pentasulfure dans le xylène fournit des cristaux orangés de diméthyl-3,6 dithio-coumarine.

Réaction V-c.



Un autre procédé pour obtenir les dithio-coumarines consiste à chauffer la dithio-chromone correspondante à 200° dans un mélange de biphenyle, de soufre et de pentasulfure de phosphore.

Réaction V-d.



Les chromones et coumarines que nous avons étudiées sont rassemblées dans le tableau suivant.

Chromones	F. =	Coumarines	E. =
I Chromone	59°		
II (thio-4)	91°		
III Méthyl-3 chromone	68°	(Méthyl-3 coumarine)	
IV (thio-1)	102-3°	IV A (thio-1)	81°
V (thio-4)	108°,5		
VI (dithio-)	130°	VI A (dithio-)	126°
VII Méthyl-7 chromone	89°		
VIII (thio-4)	94°	(Diméthyl-3,6 coumarine)	
IX Diméthyl-3,6 chromone..	62°	X A (thio-1)	96°
X (thio-1)	59°		
XI (thio-4)	130°	XII A (dithio-)	155°
XII (dithio-)	127°		
XIII Diméthyl-3,7 chromone..	80°		
XIV (thio-4)	95°		
XV Diméthyl-3,8 chromone..	59°		
XVI (thio-4)	115°,5		

I. — CHROMONE.

Ce corps est préparé par action d'un excès de formiate d'éthyle sur l'orthohydroxy-acétophénone en présence de sodium selon la technique, due à Ch. Mentzer et P. Meunier (62).

(Réaction IV-a).

Il y a formation selon ces auteurs d'un hydrate qui se décompose lors de la distillation. Nous n'avons pas cherché à isoler cet hydrate. Après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, la chromone fond à 59°.

II. — THIO-4 CHROMONE.

La chromone, traitée par le pentasulfure de phosphore dans le xylène, fournit, avec un rendement de 60 %, la thio-4 chromone. Après cristallisation dans l'alcool celle-ci se présente sous la forme de cristaux rouge-foncé fondant à 91°. Ce produit exposé à la lumière brunit et s'altère rapidement.

III. — MÉTHYL-3 CHROMONE.

Elle s'obtient avec un rendement de 80 % par action d'un excès de formiate d'éthyle sur l'orthohydroxy propiophénone. Après cristallisation dans un mélange de benzène et de cyclohexane, les cristaux obtenus fondent à 68°. Ce composé avait déjà été obtenu par Mentzer et Meunier (62).

IV. — MÉTHYL-3 THIO-1 CHROMONE.

Acide méthyl-2 phényl-thio-3 acrylique. — Cet acide est préparé par saponification de l'ester obtenu par condensation de l'éthoxy-3 méthyl-2 acrylate d'éthyle sur le thiophénol en présence de sulfure acide potassium.

(Réaction V-b : R = H).

Le mode opératoire est décrit plus loin (paragraphe X). Après cristallisation dans le cyclohexane les cristaux blancs d'acide phényl-thio-3 méthyl-2 acrylique fondent à 132°.

Analyse $C_{16}H_{10}O_2S$: Calc. % : C 61,83 H 5,19 S 16,51
Tr. : 62,12 61,85 5,30 5,18 16,49 16,38

Cyclisation. — On prépare le chlorure d'acide de l'acide phényl-thiométhacrylique et on le cyclise sous l'action du chlorure d'aluminium.

La méthyl-3 thio-chromone obtenue se présente sous la forme de cristaux blanc-jaunâtre fondant à 102-103° après cristallisation dans l'alcool.

Analyse $C_{16}H_8OS$: Calc. % : C 68,15 H 4,57 S 18,20
Tr. : 68,44 68,34 4,55 4,70 18,00 17,95

Spectre infra-rouge (cm^{-1}).

667 3L	884 3M	1085 5E	1370 4M
686 5M	960 3M	1124 1M	1549 1B
738 1M	982 0,2L	1165 3L	1590 3B
782 4E	1023 5M	1250 1M	1620 8B
838 2L	1035 0,1M	1272 1M	1745 0,5L
866 2E	1065 0,1M	1315 0,5L	

IV A. — MÉTHYL-3 THIO-1 COUMARINE.

Distillée lentement la méthyl-3 thio-1 chromone donne avec un rendement de 60 % la méthyl-3 thio-1 coumarine.

(Réaction analogue à V-c).

La chromone non transposée et la coumarine fournie sont séparées par chromatographie sur alumine. La thio-coumarine passe dans les fractions de tête. Après cristallisations successives dans l'alcool elle se présente sous la forme d'aiguilles blanc-jaunâtre fondant à 81°.

Analyse $C_{16}H_8OS$: Calc. % : C 68,15 H 4,57 S 18,20
Tr. : 68,17 68,45 4,57 4,64 18,06 18,19

Spectre d'absorption infra-rouge : fréquences en cm^{-1} .

680 2E	873 0,1L	1190 0,2L	1570 0,1L
690 0,1M	918 2E	1240 0,5L	1592 2M
700 0,1L	943 1L	1275 1,5E	1619 6L
729 2E	955 1M	1433 1M	1642 1M
762 4M	1023 1M	1552 0,6L	

V. — MÉTHYL-3 THIO-4 CHROMONE.

On l'obtient par action du pentasulfure de phosphore sur la méthyl-3 chromone dans le xylène. Le rendement est de 71 %. Le produit obtenu est cristallisé plusieurs fois dans l'alcool et se présente alors sous la forme de cristaux rouge-vif fondant à 108°5. Ce solide donne des solutions faiblement colorées. Comme toutes les thio-4 chromones celle-ci s'altère à la lumière moins rapidement toutefois que la thio-4 chromone. Elle avait été obtenue en faible quantité dans la sulfuration du méthyl-2 (méthoxy-2' phényl)-3 oxo-3 propanal.

<i>Analyse</i> $C_{10}H_8OS$:	Calc. % :	C 68,15	H 4,57
Tr.	:	68,31 68,15	4,58 4,75

VI. — MÉTHYL-3 DITHIO-CHROMONE.

Par action du pentasulfure de phosphore dans le xylène la méthyl-3 thio-1 chromone fournit avec un rendement de 85 % la méthyl-3 dithio-chromone.

(Réaction V-d : R = H).

Le complexe mercurique de la méthyl-3 dithio-chromone est rouge. La solution benzénique provenant de la décomposition du complexe mercurique est jaune-verdâtre. Par concentration la solution benzénique laisse déposer des aiguilles jaune-brun de méthyl-3 dithio-chromone fondant à 130°.

<i>Analyse</i> $C_{10}H_8S_2$:	Calc. % :	C 62,46	H 4,19	S 33,35
Tr.	:	62,51	4,20	33,74 33,57

Spectre d'absorption infra-rouge : fréquences cm^{-1} .

650 1E	1037 1,5E	1260 0,2B	1444 0,1B
728 4E	1054 4E	1269 0,1B	1480 0,1B
768 6E	1095 0,1L	1320 1L	1500 0,1L
840 1,5B	1160 1M	1367 4E	1521 3L
850 1B	1178 4M	1421 0,1B	1559 4M
1030 2M	1250 4B	1432 0,1B	1586 1,5L

VI A. — MÉTHYL-3 DITHIO-COUMARINE.

On l'obtient par action du pentasulfure de phosphore dans le xylène sur la méthyl-3 thio-1 coumarine. Rendement 80 %. Elle est isolée par l'intermédiaire de son complexe mercurique.

(Réaction V-c).

Après cristallisation dans l'alcool la méthyl-3 dithio-coumarine se présente sous forme d'aiguilles orange fondant à 126°.

<i>Analyse</i> $C_{10}H_8S_2$:	Calc. % :	C 62,46	H 4,19	S 33,35
Tr.	:	62,55 62,66	4,03 4,15	32,97 32,82

Spectre d'absorption infra-rouge.

695 0,1L	965 0,1L	1240 2M	1450 0,2L
725 1E	1030 0,2L	1267 1L	1540 2L
750 3M	1060 4L	1366 1L	1575 0,1M
865 0,1L	1082 2E	1380 3E	1594 3,5L
938 2,5M	1130 3,5E	1422 3E	
952 0,1E	1207 2L	1433 0,1L	

VII. — MÉTHYL-7 CHROMONE.

Ce composé est préparé par action d'un excès de formiate d'éthyle en présence de sodium sur l'hydroxy-2 méthyl-4 acétophénone.

Après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 89°. Le rendement est de 36 %.

Analyse $C_{10}H_8O_2$:	Calc. % :	C 74,99	H 5,03
	Tr.	: 75,04 74,93	5,21 5,35

La méthyl-7 chromone avait déjà été préparée par chauffage de la méthyl-7 carboxy-2 chromone (12). On indique 72-73° comme point de fusion.

VIII. — MÉTHYL-7 THIO-4 CHROMONE.

Cette substance est préparée par action du pentasulfure de phosphore sur la méthyl-7 chromone. Après cristallisation dans le benzène, puis l'alcool elle se présente sous forme d'aiguilles rouges fondant à 94°.

Analyse $C_{10}H_8OS$:	Calc. % :	C 68,15	H 4,57
	Tr.	: 67,73 67,81	4,94 4,86

IX. — DIMÉTHYL-3,6 CHROMONE.

Ce composé est obtenu par action d'un excès de formiate d'éthyle sur l'(hydroxy-2' méthyl-5' phényl)-1 propanone-1.

Par distillation on obtient avec un rendement de 90 % une huile bouillant entre 150 et 155° sous 4 mm. Elle se solidifie aussitôt et fond après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole à 62°.

Elle avait déjà été obtenue par Mentzer et Meunier par cette méthode.

X. — DIMÉTHYL-3,6 THIO-1 CHROMONE.

La diméthyl-3,6 thio-1 chromone est préparée par action du méthyl-2 éthoxy-3 acrylate d'éthyle sur le méthyl-4 thiophénol en présence de sulfure acide de potassium. Par saponification on libère l'acide méthyl-2 (méthyl-4' phénylthio) acrylique qui sous l'action du chlorure de thionyle donne son chlorure d'acide. En présence de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone ce chlorure d'acide se cyclise et donne la diméthyl-3,6 thio-1 chromone.

(Réaction V-b R = CH₃).

Acide (méthyl-4' phénylthio)-3 méthyl-2 acrylique. — Dans un ballon de 100 cm³ muni d'une courte colonne et d'un réfrigérant ascendant on chauffe à 165-170° un mélange de 15 g de méthyl-4 thiophénol de 19 g 5, d'éthoxy-3 méthyl-2 acrylate d'éthyle et de 0,2 g de sulfure acide de potassium. Quand l'alcool commence à distiller on laisse la température tomber à 155°. Le chauffage est continué tant qu'il distille de l'alcool. Le mélange est alors rectifié sous vide. Après une tête de produits n'ayant pas réagi on recueille entre 160 et 164° sous 2 mm 17 g de méthyl-2 (méthyl-4 phénylthio)-3 acrylate d'éthyle.

A une solution de 5 g de soude dans 5 cm³ d'eau on ajoute 16 cm³ d'alcool à 95° puis 17 g d'ester à saponifier. Le mélange est chauffé sous reflux pendant 3 heures. On chasse l'alcool sous vide partiel puis le mélange est versé dans 200 cm³ d'eau glacée et acidifié par de l'acide chlorhydrique dilué. L'acide méthyl-2 méthyl-4' phénylthio)-3 acrylique précipite (14 g). Après cristallisation dans l'acétone il se présente sous la forme de cristaux incolores fondant à 167°.

Analyse C₁₁H₁₂O₂S : Calc. % : C 63,43 H 5,81 S 15,36
Tr. : 63,72 63,63 5,97 5,84 15,61 15,55

Cyclisation. — A 14 g d'acide méthyl-2 (méthyl-4' phényl-thio)-3 acrylique on ajoute 11 cm³ de chlorure de thionyle. La réaction s'amorce aussitôt. Quand elle est calmée on chauffe 15 minutes au bain-marie bouillant. Le chlorure de thionyle est chassé sous vide puis le chlorure d'acide est distillé. Il bout à 145° sous 2 mm. Ce chlorure d'acide est placé dans 80 cm³ de sulfure de carbone et on ajoute en une fois 14 g de chlorure d'aluminium anhydre. Quand l'acide chlorhydrique ne se dégage plus, on chauffe sous reflux au bain-marie pendant 20 minutes. Le contenu du ballon est alors versé sur un mélange de 50 g de glace et 25 cm³ d'acide chlorhydrique demi. On décante le sulfure de carbone. La phase aqueuse est extraite au sulfure de carbone. Le sulfure de carbone est distillé. Par concentration on obtient des cristaux blanc-jaunâtre de diméthyl-3,6 thio-1 chromone fondant à 59° après cristallisation dans l'alcool.

Analyse C₁₁H₁₀OE : Calc. % : C 19,44 H 5,30
Tr. : 69,11 69,06 5,29 5,23

X A. — DIMÉTHYL-3,6 THIO-1 COUMARINE.

La diméthyl-3,6 thio-1 chromone distillée fournit avec un rendement de 60 % la diméthyl-3,6 thio-1 coumarine. Le mélange bout à 145-150° sous 2 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Croxall et Freimiller (82) qui ont préparé la thio-1 chromone par cette synthèse ne mentionnent pas cette isomérisation thermique. Les thio-chromone et thio-coumarine sont séparées par chromatographie. Les fractions de tête laissent déposer par concentration des cristaux jaunâtres de diméthyl-3,6 thio-1 coumarine fondant après cristallisation dans l'alcool à 96°.

Analyse	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}$	: Calc.	% : C 69,44	H 5,30
		Tr.	: 68,38 68,52	5,11 5,30

Spectre d'absorption infra-rouge. Fréquences en cm^{-1} .

660 2L	870 0,5L	1087 2M	1359 2M
680 5E	925 5M	1174 1L	1550 2L
710 3E	960 3M	1195 2M	1634 6L
725 5E	1033 1,5M	1250 1,5L	
807 10E	1049 1,5M	1274 2M	

XI. — DIMÉTHYL-3,6 THIO-4 CHROMONE.

La sulfuration de la diméthyl-3,6 chromone fournit, avec un rendement de 62 %, la diméthyl-3,6 thio-4 chromone. Elle se présente sous forme de cristaux rouge-clair fondant à 130° après cristallisation dans le benzène et l'alcool.

On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de l'action du pentasulfure de phosphore sur le (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal.

XII. — DIMÉTHYL-3,6 DITHIO-CHROMONE.

Cette substance est obtenue par action du pentasulfure de phosphore sur la diméthyl-3,6 thio-1 chromone.

300 mg de diméthyl-3,6 thio-1 chromone sont chauffés sous reflux 1 heure avec 3 g de pentasulfure de phosphore dans 200 cm^3 de xylène. La diméthyl-3,6 dithio-chromone est isolée par l'intermédiaire de son complexe mercurique qui est rouge. Après décomposition de ce dernier et par concentration de la solution benzénique jaune-verdâtre, on obtient 250 mg de cristaux jaune-brun de diméthyl-3,6 dithio-chromone fondant à 127° après cristallisation dans l'alcool. Le rendement est de 84 %.

Analyse	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}_2$	: Calc.	% : C 64,03	H 4,89	S 31,08
		Tr.	: 63,63 63,83	4,88 5,03	31,30

Spectre d'absorption infra-rouge. Fréquences en cm^{-1} .

650 1M	970 2L	1252 4E	1425 0,5L
670 0,5M	1010 0,5L	1270 1L	1525 2L
805 4E	1060 4E	1324 1L	1562 4L
850 2M	1165 5M	1359 2M	
883 2M	1204 2M	1400 0,2L	

Oxime. — Après cristallisation dans le benzène l'oxime de la diméthyl-3,6 dithio-chromone se présente sous la forme de cristaux jaunes fondant à 135° .

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ONS}$: Calc. % : C 64,36 H 5,40 N 6,83 S 15,62
Tr. : 64,18 64,42 5,40 5,63 6,94 6,86 15,80

XII A. — DIMÉTHYL-3,6 DITHIO-COUMARINE.

Sulfuration de la diméthyl-3,6 thio-1 coumarine. — On utilise le pentasulfure de phosphore dans le xylène. Le rendement est de 80 %.

Les cristaux orangés obtenus fondent à 155° après cristallisation dans l'alcool. Le produit a été identifié (point de fusion de mélange et spectre infra-rouge) avec la diméthyl-3,6 dithio-coumarine provenant de la sulfuration de la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1.

Isomérisation de la diméthyl-3,6 dithio-chromone. — Un mélange contenant : 0,4 g de diméthyl-3,6 dithio-chromone, 0,2 g de pentasulfure de phosphore, 0,4 g de soufre et 5 g de biphenyle est porté à 200° pendant 1 heure. Après extraction à l'éther et précipitation mercurique on obtient à la suite du traitement habituel, 0 g 3 de diméthyl-3,6 dithio-coumarine qui se présente sous forme de cristaux orangés fondant à 155° . On n'observe aucune dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de la sulfuration de la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-1 méthyl-2 propanone-1.

XIII. — DIMÉTHYYL-3,7 CHROMONE.

Cette substance est préparée par action d'un excès de formiate d'éthyle sur l'(hydroxy-2' méthyl-4' phényl)-1 propanone-1 en présence de sodium. Le rendement est de 79 %.

Elle bout à $169-171^{\circ}$ sous 14 mm , se solidifie immédiatement. Après cristallisation dans le mélange de benzène et de cyclohexane le solide blanc obtenu fond à 80° . Cette chromone avait déjà été obtenue par chauffage de la carboxy-2 diméthyl-3,7 chromone et par chauffage de la bromo-3 diméthyl-3,7 chromannone avec de la diméthylaniline (30).

XIV. — DIMÉTHYL-3,7 THIO-4 CHROMONE.

L'action du pentasulfure de phosphore dans le xylène sur la diméthyl-3,7 fournit avec un rendement de 67 % des cristaux rose-saumon de diméthyl-3,7 thio-4 chromone fondant à 95° après cristallisation dans le benzène puis l'alcool.

Analyse $C_{11}H_{10}OS$: Calc. % : C 69,44 H 5,30 S 16,85
Tr. : 69,07 18,93 5,38 5,55 16,95

Par sulfuration du (méthoxy-2' méthyl-4' phényl)-3 méthyl-2 oxo-3 propanal nous n'avions pu obtenir ce produit.

XV. — DIMÉTHYL-3,8 CHROMONE.

Cette chromone est obtenue par action d'un excès de formiate d'éthyle sur l'(hydroxy-2' méthyl-3' phényl)-1 propanone-1 en présence de sodium.

Elle bout à 144-146° sous 3 $\frac{m}{m}$ et se solidifie aussitôt. Le produit obtenu après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole fond à 59°.

XVI. — DIMÉTHYL-3,8 THIO-4 CHROMONE.

Ce composé est obtenu avec un rendement de 75 % par action du pentasulfure de phosphore dans le xylène sur la diméthyl-3,8 chromone. Après cristallisation dans le benzène et l'alcool elle se présente sous forme de longues aiguilles rouges fondant à 115°5.

Analyse $C_{11}H_{10}OS$: Calc. % : C 69,44 H 5,30
Tr. : 69,58 69,40 5,53 5,40

Nous n'avons pas pu obtenir ce corps par sulfuration du (méthoxy-2' méthyl-3' phényl)-3 méthyl-2 propanal. Par contre dans l'action du mélange soufre-pentasulfure de phosphore sur ce corps à 200° dans le biphenyle on obtient la thio-2 coumarine isomère.

CONCLUSION

Jusqu'ici les dithiole-thiones étaient obtenues par l'action désormais classique du soufre sur les carbures éthyléniques à 200°. Nous avons donné dans ce travail trois nouveaux modes de préparation des dithiole-thiones.

a) par action du pentasulfure de phosphore sur les esters β -cétoniques dans le xylène ou la tétraline.

b) par action du mélange soufre-pentasulfure de phosphore sur certaines cétones.

c) par action du pentasulfure de phosphore sur les hydroxyméthylène-cétones dans la tétraline à 200° ou mieux par action d'un mélange de soufre-pentasulfure sur ces mêmes corps à 200° dans le biphényle.

De la comparaison de ces trois méthodes nous pouvons tirer un certain nombre de règles :

Pour la préparation de dithiole-thiones ne comportant pas de substituant en 4 il est préférable d'utiliser la sulfuration des esters β -cétoniques. Dans ce cas, sauf en série pyridinique il est préférable d'utiliser la tétraline comme solvant. Un grand excès de pentasulfure exerce aussi une influence favorable.

Quand les dithiole-thiones possèdent un substituant en 4, il est préférable d'employer les deux dernières méthodes. Les cétones formylées et surtout les cétones utilisées sont plus aisées à préparer que les esters β -cétoniques. Le rendement de la sulfuration est en général comparable à celui obtenu dans l'action du pentasulfure de phosphore sur les esters β -cétoniques.

Dans les sulfurations des cétones formylées et des cétones le rendement est souvent comparable. Les cétones sont peut être d'un accès un peu plus aisé que les cétones formylées. Par contre pour l'obtention de dithiole-thiones possédant un radical o-méthoxyphényl-5 le rendement est souvent meilleur si l'on s'adresse à l'action du soufre sur les hydroxy méthylène cétones.

L'action du pentasulfure de phosphore seul sur les cétones formylées en solution dans la tétraline ne présente qu'un intérêt théorique aussi bien pour la préparation des dithiole-thiones que pour celle des thio-4 chromones.

Les sulfurations effectuées dans cette thèse ont fourni les produits suivants :

	F.	
<i>Chromone.</i>		
thio-1 diméthyl-3,6	59°	5° partie X
méthyl-3	103°	5° partie IV
thio-4 diméthyl-3,6	130°	4° partie XVI
diméthyl-3,7	95°	5° partie XI
diméthyl-3,8	115°	5° partie XIV
méthoxy-6 méthyl-3	125°	5° partie XVI
méthoxy-7 méthyl-3	134°	4° partie XIX A et B
méthyl-3	108°5	4° partie XVIII B
méthyl-7	94°	4° partie XIII B, 5° partie V
dithio diméthyl-3,6	127°	5° partie VIII
méthyl-3	130°	4° partie XVII B, 5° p. XII
		5° partie VI
<i>Coumarine.</i>		
thio-1 diméthyl-3,6	96°	5° partie X A
méthyl-3	81°	5° partie IV A
thio-2 diméthyl-3,8	114°	4° partie XIV A
		3° partie VI-VII-X
dithio diméthyl-3,6	155°	4° partie XVII A et B
		5° partie XII A et B
diméthyl-3,7	156°	3° partie IV et V
méthyl-3	126°	5° partie VI A
<i>Dithiole-thione.</i>		
benzo méthyl-7	107°	1° partie XXVIIa
		4° partie VIII
isopropyl-7 méthyl-4	74°	4° partie IX
méthyl-7 tétrahydro-4,5,		
6,7	37°	1° partie XXVIIb
tétrahydro-4,5,6,7	102°	1° partie XXVI
		4° partie VII
Butyl-4 méthyl-5	33°	1° partie VI
Butyl-4 pyridyl-3':5	62°	1° partie XXII
Diéthyl-4,5	46°	1° partie VIII
4 H Dihydro-5,6 cyclopenta	123°	1° partie XXV
Diméthyl-4,5	95°	2° partie II
		4° partie I
Diphényl-4,5	161°	2° partie XXIV
Ethyl-4	21°	1° partie III
Ethyl-5	21°	1° partie IV
Ethyl-4 méthyl-5	41°	1° partie V
		1° partie VII
Ethyl-5 méthyl-4	29°	2° partie III
		4° partie II
Ethyl-4 phényl-5	60°	1° partie XIII
Ethyl-4 pyridyl-3':5	94°	1° partie XX
Ethyl-4 pyridyl-4':5	105°	1° partie XXI

	F.	
Méthyl-4	40°	1 ^{re} partie I
Méthyl-5	33°	1 ^{re} partie I
		2 ^e partie I
Méthyl-4 phényl-5	104°	1 ^e partie XI
		2 ^e partie XI
Méthyl-5 phényl-4	93°	1 ^{re} partie XII
		2 ^e partie IV
Méthyl-4 (bromo-4' phényl)-5	165°	2 ^e partie XIV
Méthyl-4 (chloro-4' phényl)-5	156°	2 ^e partie XIII
Méthyl-4 (diméthoxy-2',4' phényl)-5	110°	3 ^e partie VIII
		4 ^e partie XVIII A
Méthyl-4 (diméthoxy-2',5' phényl)-5	90°	3 ^e partie IX
		4 ^e partie XIX
Méthyl-4 (diméthoxy-3',4' phényl)-5	114°	2 ^e partie XXI
Méthyl-4 (diméthyl-2',4' phényl)-5..	59°	2 ^e partie XVII
		4 ^e partie IV
Méthyl-4 (diméthyl-2',5' phényl)-5..	73°	2 ^e partie XVIII
		4 ^e partie V
Méthyl-4 (diméthyl-3',4' phényl)-5..	96°	2 ^e partie XIX
Méthyl-4 (iodo-4' phényl)-5	155°	2 ^e partie XV
		3 ^e partie III
Méthyl-4 (méthoxy-2' phényl)-5 .	119°	4 ^e partie XIII A
		4 ^e partie XIII B
Méthyl-4 (méthoxy-4' phényl)-5 .	75°	2 ^e partie XVI
Méthyl-4 (méthoxy-2' méthyl-4')-5.	89°	3 ^e partie V
Méthyl-4 (méthoxy-2' méthyl-5'		4 ^e partie XV A
phényl)-5	107°	3 ^e partie VII
		4 ^e partie XVI B
Méthyl-4 (méthoxy-4' méthyl-2'		
phényl)-5	82°	2 ^e partie XXII
Méthyl-4 (méthoxy-4' méthyl-3'		
phényl)-5	120°	2 ^e partie XXIII
		4 ^e partie VI
Méthyl-4 (méthoxy-2' naphtyl)-1':5.	130°	3 ^e partie XI
Méthyl-4 (méthyl-4' phényl)-5	82°	2 ^e partie XII
Méthyl-4 (méthylthio-2' méthyl-5'		
phényl)-5	92°	4 ^e partie XVII A
		4 ^e partie XVII B
Méthyl-4 (triméthyl-2',4',6' phé-		
nyl)-5	119°	2 ^e partie XX
Méthyl-4 pyridyl-3',5	120°	1 ^{re} partie XXIII
Méthyl-4 pyridyl-4':5	143°	1 ^{re} partie XIX
Naphto [1,2-c]	171°	4 ^e partie X
Naphto [2,1,c]	149°	4 ^e partie XI
Phényl-4	122°	1 ^{re} partie IX
Phényl-5	126°	1 ^{re} partie X
(Bromo-4' phényl)-5	129°	2 ^e partie VII
(Chloro-4' phényl)-5	136°	2 ^e partie VI
(Diméthoxy-3',4' phényl)-5	125°	2 ^e partie X
(Diméthyl-2',4' phényl)-5	78°	2 ^e partie IX
(Iodo-4' phényl)-5	198°	2 ^e partie VIII

	F.	
(Méthoxy-4' phényl)-5	109°	1 ^{re} partie XIV
(Méthyl-4' phényl)-5	120°	2 ^e partie V
Phényl-4 (méthoxy-4' phényl)-5 ..	152°	4 ^e partie III
Phényl-4 (méthyl-4' phényl)-5	165°	2 ^e partie XXVI
Phényl-4 (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5	115°	2 ^e partie XXV
Phényl-4 pyridyl-3':5	162°	3 ^e partie XIV
Phényl-4 pyridyl-4':5	189°	1 ^{re} partie XXIII
Pyridyl-2':5	187°	1 ^{re} partie XXIV
Pyridyl-3':5	151°	1 ^{re} partie XV
Pyridyl-4':5	217°	1 ^{re} partie XVI
Camphano (1)	170°	1 ^{re} partie XVII
		4 ^e partie XII

(1) Triméthyl-1,10,10 dithia-3,4 tricyclo-[5,2,1,0^{2,6}] décène-2 (6) thione-5 (dg)

BIBLIOGRAPHIE

— — —

- (1) R. HELLON et A. OPPENHEIM, *Ber.*, 1877, **10**, 700.
- (2) BAEYER et PERKIN, *Ber.*, 1883, **16**, 2130.
- (3) G.-A. BARBAGLIA, *Ber.*, 1884, **17**, 2654.
- (4) A. ISRAEL, *Ann. Chem.*, 1885, **231**, 198.
- (5) L. CLAISEN et L. MEYEROVITZ, *Ber.*, 1889, **22**, 3273.
- (6) L. CLAISEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1889, 3, **1**, 496.
- (7) Ad. CLAUS, J. PRAKT, *Chem.*, 1891, 2, **43**, 140.
- (8) Ad. CLAUS, J. PRAKT, *Chem.*, 1892, 2, **46**, 480.
- (9) BISHOP, L. CLAISEN et SINCLAIR, *Ann. Chem.*, 1894, **281**, 394.
- (10) E. BAUMANN et E. FROMM, *Ber.*, 1895, **25**, 893.
- (11) A. COLLET, *C. R. Acad. Sc.*, 1898, **126**, 1577.
- (12) RUHEMANN, BAUSOR, *J. Chem. Soc.* (London), 1901, **79**, 474.
- (13) E.-E. BLAISE, *C. R. Acad. Sci.*, 1901, **132**, 978.
- (14) A. PINNER, *Ber.*, 1901, **34**, 4237.
- (15) A. KLAGES, *Ber.*, 1902, **35**, 2252.
- (16) WALLACH et STEINDORFF, *Ann. Chem.*, 1903, **329**, 117.
- (17) A. KLAGES et Ch. STAMM, *Ber.*, 1904, **37**, 928.
- (18) KAUFFMANN et GROMBACH, *Ann. Chem.*, 1906, **344**, 65.
- (19) A. KÖTZ et A. MICHELS, *Ann. Chem.*, 1906, **348**, 94.
- (20) A. KÖTZ et A. MICHELS, *Ann. Chem.*, 1906, **350**, 210.
- (21) A. KÖTZ, *Ann. Chem.*, 1908, **358**, 198.
- (22) A. HALLER et E. BAUER, *C. R. Acad. Sci.*, 1910, **150**, 661.
- (23) A. WAHL et C. SILBERZWEIG, *Bull. Soc. Chim.*, 1912, **11**, 25.
- (24) A. HALLER et E. BAUER, *Ann. Chem.*, 1913, **29**, 336.
- (25) T.-B. JOHNSON et W.-W. HODGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1913, **35**, 1021.
- (25 bis) K.-V. AUWERS, *Ber.*, 1914, **47**, 3319.
- (26) K.-V. AUWERS, *A.*, 1915, **408**, 250.
- (26 bis) K.-V. AUWERS et KROLLPFEIFFER, *Ber.*, 1915, **48**, 1229.
- (27) DIELS et ILBERG, *Ber.*, 1916, **49**, 158.
- (28) A. MANESSIER, *Gazz. Chim. Ital.*, 1916, **46** (1), 231.
- (29) K.-V. AUWERS, *Ber.*, 1920, **53**, 2283.
- (30) K.-V. AUWERS, *Ann. Chem.*, 1920, **421**, 27.
- (31) MANSEAU, *Bull. Trav. Pharm. Bordeaux*, 1922, **60**, 115.
- (32) M. TIFFENEAU et J. LÉVY, *Bull. Soc. Chim.*, 1923 (4), **33**, 767.
- (33) A.-J. ATTWOOD, A. STEVENSON, J.-F. THORPE, *J. Chem Soc.* (London), 1923, **123**, 1762.
- (34) K.-V. AUWERS, D. KOCH, *Ann. Chem.*, 1924, **439**, 166.
- (35) K.-V. AUWERS et WITTIG, *Ber.*, 1924, **57**, 1274.
- (36) BÉNARY, *Ber.*, 1926, **59**, 2198.

- (37) K.-V. AUWERS, H. BAUM, H. LORENZ, J. PRAKT, *Chem.*, 1927 (2), **115**, 100.
- (38) KROLLPFEIFFER et SCHNEIDER, *Ber.*, 1928, **61**, 1290.
- (39) F.-B. LAFORGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2477.
- (40) S.-M. MAC ELVAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 3124.
- (41) E.-W. MC CLELLAND, L.-A. WARREN, J.-H. JACKSON, *J. Chem. Soc. (London)*, 1929, 1585.
- (42) HILDEGARD HUBER et K. BRUNNER, *Monasth. Chem.*, 1930, **56**, 322.
- (43) CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, **47**, 301.
- (44) A. ROBERTSON, W.-F. SANDROCK, C.-B. HENDRY, *J. Chem. Soc.*, 1931, 2426.
- (45) K.-V. AUWERS et C. WIEGAND, J. PRAKT, *Chem.*, 1932, **134** (2), 82.
- (46) J. DECOMBE, *Ann. Chim.*, 1932, **18**, 87.
- (47) A. SONN, W. LITTEN, *Ber.*, 1933, **66**, 1518.
- (48) E.-M. MILLER et W.-H. HARTUNG, *Org. Synth.*, 1933, **13**, 90 Coll., Vol. 2, p. 543.
- (49) R. BLATZLY et A. BASS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 4292.
- (50) M. BRUZEAU, *Ann. Chim.*, 1934, **11** (1), 293.
- (51) YUOH FONG CHI et YUNG MAO LÉE, *Science China*, 1934, **8**, 87-89.
- (52) R.-E. GRUER et C.-S. HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 642.
- (53) H. BROKMANN et K. MULLER, *Ann. Chem.*, 1939, **540**, 51-72.
- (54) A. SOSA, *Ann. Chim.*, 1940, **14**, 89.
- (55) R. ADAMS, T.-A. GEISSMANN, B.-R. BAKER et H.-M. TECTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 528.
- (56) HISASI NOGAMI, *J. Pharm. Soc. Jap.*, 1941, **61**, 46-51, *Chem. Abst.*, 1941, **35**, 4764.
- (57) A.-H. TRACY et R.-C. ELDERFIELD, *J. Org. Chem.*, 1941, **6**, 63.
- (58) F.-S. FOWKES, E.-W. MC CLELLAND, *J. Chem. Soc. (London)*, 1941, 187.
- (59) H.-G. KOLOFF et H.-J. HUNTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **64**, 492.
- (60) J.-W. CORNFORTH, R.-H. CORNFORTH, R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1942, 689.
- (61) E. CAMPAIGNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 684.
- (62) Ch. MENTZER et P. MEUNIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 302.
- (63) H.-O. BURRUS et G. POWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1468.
- (64) E.-H. FARMER et F.-W. SHIPLEY, *J. Polymer Sci.*, 1946, **7**, 293
- (65) A. SCHONBERG et W. ASKER, *J. Chem. Soc.*, 1946, 604.
- (66) O. GAUDIN, R. POTTIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **224**, 479.
- (67) O. GAUDIN, N. LOZAC'H, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **225**, 577.
- (68) N. LOZAC'H, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **225**, 686.
- (69) E.-H. FARMER et F.-W. SHIPLEY, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1519.
- (70) B. BOTTCHE et A. LUTTRINGHAUS, *Ann. Chem.*, 1947, 557, 89.
- (71) N. LOZAC'H et O. GAUDIN, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **225**, 1162.

- (72) A. LUTTRINGHAUS, H.-B. KOENIG et B. BOTTCHEr, *Ann. Chem.*, 1948, **560**, 201.
- (73) M.-G. VORONKOV, A.-S. BROUN et J.-B. KARPENKO, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1948, **59**, 1437. *Zhur. Obschei Khim.*, 1949-19, 1144.
- (74) H. GILMAN et H. SMITH BROADBENT, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1948, **70**, 2755.
- (75) G. NORCROSS et H.-J. OPENSHAW, *J. Chem. Soc. (London)*, 1949, 1174.
- (76) N. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 840.
- (77) F. KROLLPFEIFFER, H. HARTMANN, F. SCHMIDT, *Ann. Chem.*, 1949, **563**, 15-30.
- (78) J. SCHMITT, A. LESPAGNOL, *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 551.
- (79) J. SCHMITT, A. LESPAGNOL, *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 1774.
- (80) J. SCHMITT, A. LESPAGNOL, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1243.
- (81) N. LOZAC'H et Y. MOLLIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1243.
- (82) W.-J. CROXALL et L.-R. FREIMILLER, *US2*, 532, 291 (5 décembre 1950).
- (83) B. BOTTCHEr et F. BAUER, *Ber.*, 1951, **84**, 458.
- (84) L. LUTTRINGHAUS, W. CLÈVE, *Ann. Chem.*, 1951, **575**, 112.
- (85) R.-S. SPINDT, D.-R. STEVENS, W.-E. BALDWIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3693.
- (86) F. WESSELY, A. SEIGEL, *Monasth. Chem.*, 1951, **82**, 607.
- (87) N. LOZAC'H et L. LEGRAND, *C. R.*, 1951, **232**, 2330.
- (88) Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 1076.
- (89) L. LEGRAND, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 327.
- (90) N. LOZAC'H et M. DENIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 1016.
- (91) L. LEGRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1029.
- (92) J. TESTE et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 92.
- (93) J. SCHMITT et M. SUQUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 84.
- (94) E.-K. FIELDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4255.
- (95) J. SCHMITT, R. FALLARD et M. SUQUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1147.
- (96) F.-C. WHITMORE et W.-L. EVERS, H.-S. ROTHROCK, *Org. Synth. Coll.*, Vol. 2, p. 408.
- (97) D.-S. TARBELL et D.-K. FUKUSHIMA, *Org. Synth.*, Vol. 27, p. 81.
- (98) C.-F.-N. ALLEN et W.-E. BARKER, *Org. Synth. Coll.*, Vol. 2, p. 156.
- (99) *Org. Réactions*, Vol. 8, p. 120.
- (100) *A Text Book of practical organic chemistry*, Vogel, p. 700.
- (101) C.-S. MARVEL et F.-D. HAGER, *Org. Synth. Coll.*, Vol. 1, 2^e édit., p. 248.
- (102) A.-W. SINGER et S.-M. Mc ELVAIN, *Org. Synth.*, Vol. 20, p. 79.
- (103) G. VAVON, R. DULOU, N. LOZAC'H, *Manipulations Chimie Org.*, p. 230.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Caen sous la direction de M. le Doyen LOZAC'H. J'ai apprécié en toutes circonstances sa bienveillance et sa grande compétence. Je lui exprime ma reconnaissance et mes biens vifs remerciements.

Les conseils de MM. VIALLE et GRAFF, Maîtres de Conférences, m'ont souvent été précieux. Je les en remercie bien sincèrement.

Je tiens enfin à remercier M. MOLLIER, Chef de Travaux, pour les produits qu'il a généreusement mis à ma disposition, ainsi que M^{lle} GUILLOUZO qui a effectué les spectres infra-rouges cités dans cette thèse.

Abréviations utilisées pour les spectres infra-rouges :

- B bande.
- E étroite.
- L large.
- M moyenne.

Le chiffre qui précède la lettre indique approximativement l'intensité de la raie.

Vu :

Le Président du Jury,

N. LOZAC'H.

Vu :

Le Doyen,

N. LOZAC'H.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Caen, le 15 Mai 1957.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,

P. DAURE.

IMPRIMERIE
CAENNAISE

— Pierre LAFOND : *Gérant* —

ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 26 AOUT 1960

DÉPOT LÉGAL : N° 523. — 3^e TRIMESTRE 1960

IMCA — ÉDITEUR, CAEN
N° 457

